D. J. Walters

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1961
ZWEITES HEFT
MIT 45 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 17. JANUAR 1961

RESEARCH LABORATORY LIBRARY
AEI (RUGBY) LTD.
RUGBY.

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1961

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Einganges der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1961 Inhaltsverzeichnis 2. Heft

Seite

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorsky.** Die mikrotitrimetrische Bestimmung von Arsenspuren in Wolfram, Molybdän und in einigen anderen Metallen 169

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorsky.** Über einige Fehlerquellen bei der mikrotitrimetrischen Arsenbestimmung nach Bodnár, Szép und Cieleszky 181

Hegedüs, A. J., und **M. Dvorsky.** Über die Arsenwasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung 186

Weisz, H., und **L. J. Ottendorfer.** Semiquantitative Autoradiographie mit Hilfe des Ringofens. I 191

Neu, R. Der Nachweis von 2'-Hydroxychalconen mit Borverbindungen. I. Bortrifluorid 206

Jones, W. F. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. Part XVIII. The Removal of Thiosulfate Ion 214

Otozai, K., and **K. Mizumoto.** A Co-precipitation and Spectrophotometric Determination of Micro-Quantities of Iron in Japanese Brewing Water and Liquor 217

Fukker, K., und **A. J. Hegedüs.** Die kolorimetrische Bestimmung von Siliciumspuren in Molybdän und Molybdänverbindungen 227

Antal, P. Fehlerquellen bei der polarographischen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran (nach der Anreicherung aus festen Proben und Wässern) 235

Hainberger, L., S. J., und **S. Cuadrado Sanchez.** Zum Nachweis des Thoriums mit Alizarin S und seine Bestimmung am Ringofen nach Weisz 245

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Aus dem Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Tungsram, Budapest/Ujpest

Die mikrotitrimetrische Bestimmung von Arsenspuren in Wolfram, Molybdän und in einigen anderen Metallen

Von

A. J. Hegedüs und **M. Dvorszky**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 27. April 1960)

In unserem Forschungsinstitut wurde zur Bestimmung der Arsenbeimengungen in Wolfram und Wolframoxyden seit mehr als zwei Jahrzehnten die zuverlässige Methode von *Dieckmann* und *Hilpert*[1] in ihrer von *Millner* und *Kúnos* modifizierten Form[2] benützt. Wegen der hierzu nötigen zu großen Einwaagen entstand das Bedürfnis nach einem empfindlicheren Verfahren. Wir wählten die klassische Methode nach *Marsh*[3] in ihrer Ausführung nach *Lang*[4], *Kubina*[5], *Gangl* und *Vázquez Sánchez*[6], *Tananaeff* und *Ponomarjeff*[7] bzw. *Bodnár, Szép* und *Cieleszky*[8], wie wir sie vor Jahren auch zur Bestimmung von Arsenspuren in Mineralwässern bereits mit Erfolg verwendeten[9].

Reagenzien und Apparatur

Natronlauge: 100 g NaOH p. a. (Chemapol, Praha) werden in Wasser gelöst und auf 500 ml aufgefüllt. Zur Aufbewahrung dient eine Polyäthylenflasche.

Arsenstammlösung: 0,1 mg As/ml. 132 mg As_2O_3 p. a. (Merck, Darmstadt) werden in 5 ml Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt. Es ist ratsam, den As-Gehalt des Arsentrioxyds ein für allemal mit einer der üblichen Methoden zu überprüfen.

Salzsäure I: 20%ig, destilliert. Bei der Destillation setzt man der p. a.-Ausgangssäure einige Stücke Banka-Sn zu und verwirft den Vorlauf.

Salzsäure II: 70 ml HCl *I* werden mit 30 ml Wasser verdünnt.

Wasserstoff: Entweder mittels eines Reduzierventils einer Stahlflasche oder einer Zentralleitung entnommen, mit einem Pd- und Cu-Ofen und

danach mit granuliertem KOH und Silicagel gereinigt und über einen geeigneten Strömungsdämpfer (Abb. 1, Nr. 1 bis 4) der Apparatur zugeleitet; oder in einem Kippschen Apparat mit Zn aus verd. Schwefelsäure hergestellt und mit Chromschwefelsäure gereinigt. Der Sauerstoffgehalt soll 0,015 Vol.-% nicht übersteigen.

Zinnschwamm nach *Bodnár, Szép* und *Cieleszky*[8]: 100 g Banka-Sn (oder auch ein Sn anderer Herkunft, aber wenigstens gleicher Reinheit, oder 160 g $SnCl_2$ p. a.) werden in heißer, konz. Salzsäure p. a. so gelöst, daß die gründlich ausgekochte Lösung schließlich rund 200 ml beträgt.

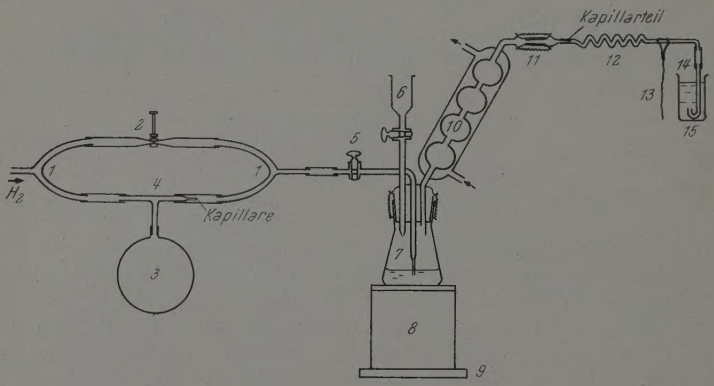


Abb. 1. Apparat zur Entwicklung von AsH_3.

1 Y-Rohr, *2* Quetschhahn nach Hofmann, *3* Fußballseele Nr. 2, *4* T-Rohr mit Kapillare, *5* Glashahn, *6* Tropftrichter von 30 ml Inhalt, *7* Erlenmeyer-Kolben von 100 ml Inhalt aus As-freiem Glas oder durchsichtigem Quarz, mit Schliff, *8* Heizbarer magnetischer Rührer, Metrohm Type E 167 a, *9* Latizellpolster, *10* Kugelkühler, *11* Glas-Quarz Schliffverbindung von 30 mm Länge, *12* Quarzspirale mit einer etwa 10 mm langen Verjüngung unmittelbar vor dem 70 bis 80 mm langen Spiralteil und mit einem inneren Durchmesser von 1 bis 2 mm, *13* Fadenkühler, *14* Blasenzählrohr und *15* Wasser mit Methylorange gefärbt

Bei der Zubereitung aus $SnCl_2$ sollen vor dem Kochen einige Granellen Sn hinzugefügt werden, um etwa vorhandenes As zu entfernen. Die Lösung wird auf 1000 ml verdünnt und das Sn daraus auf Al-Stäben (99,99% Al) von 5 mm Durchmesser abgeschieden. Das unter Wasserstoffentwicklung ausgeschiedene Sn wird abgestreift, zusammengerollt, in 6%iger Salzsäure gesammelt, 1 Stunde lang in dieser Säure gekocht, mit Wasser säurefrei gewaschen, in einer Porzellanschale ausgebreitet, im Trockenschrank bei etwa 90° C getrocknet und in einem gut schließenden Pulverglas aufbewahrt.

Tetrachlorkohlenstoff p. a. (Reanal, Budapest): Zur Aufbewahrung dient eine braune Indikatorflasche.

Jodmonochloridlösung nach *Gangl* und *Vázquez Sánchez*[6]: 1,56 g KJ p. a. (Eimer & Amend, New York) und 1 g KJO_3 p. a. (Riedl-de Haën, Hannover) werden in 50 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird unter ständigem Rühren und Kühlen portionsweise langsam in 50 ml konz. HCl p. a. eingegossen. Zur Einstellung der Lösung werden nun etwa 0,5 ml CCl_4 und unter kräftigem Schütteln so viel verd. KJ-Lösung zugesetzt, bis 0,3 ml der Lösung im Titriergefäß nach *Gangl* und *Vázquez-Sánchez* mit 2 ml HCl *II* und 6 Tropfen CCl_4 einen eben noch titrierbaren Blindwert ergeben. Hat man As-Spiegel unter 10 μg zu titrieren, so stellt man die JCl-Lösung nach *Diemair* und *Fox*[10] her, indem man der fertigen JCl-Lösung das gleiche Volumen einer 10%igen carbonatfreien KCN-Lösung zusetzt. Nach unseren Erfahrungen muß man diese Lösung nachher noch 10 bis 15 Minuten lang mit einem kräftigen Stickstoffstrom entgasen und dann 0,6 ml davon in der oben angegebenen Weise einstellen.

Kaliumjodatlösung: 0,001-m. 214 mg KJO_3 p. a. (Merck) werden in Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt.

Natriumcarbonat: p. a., wasserfrei (CIBA, Basel).

Wasserstoffperoxyd: p. a., 30 Gew.-% (Merck).

Phosphorsäure: p. a. (Riedl-de Haën), d = 1,745.

Lösungssäure: H_3PO_4 und HNO_3 p. a. (Chinoin, Budapest, d = 1,42) werden im Volumverhältnis 1 : 1 miteinander vermischt.

Wolframtrioxyd p. a., arsenfrei (Tungsram, Budapest): Gesamtverunreinigungen weniger als 0,02%.

Apparatur: Zur Darstellung des As-Spiegels haben wir zwei verschiedene Apparate benutzt, einerseits den von *Gangl* und *Vázquez Sánchez*[3,6], anderseits den in Abb. 1 wiedergegebenen[9]. Der Vergleich der beiden Geräte ergab hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit keine Unterschiede. Die Titration des Arsens wurde mit Hilfe der Mikrobürette nach *Vadász*[11] in dem von *Gangl* und *Vázques Sánchez* angegebenen 5-ml-Titriergefäß durchgeführt. Für nähere Angaben muß auf die Originalarbeiten[3,6,8,9,11] verwiesen werden.

Die Bestimmung von Arsen in Stammlösungen

5 g Zinnschwamm und die entsprechende Menge alkalische As-Stammlösung werden in den Erlenmeyer-Kolben des Apparates gebracht. Dieser wird durch Stahlfedern mit dem Schliffaufsatz des Kühlers verbunden und auf einen heizbaren, magnetischen Rührer (Metrohm, Type E 167a) gestellt. Dann wird der Apparat durch einen kräftigen Wasserstoffstrom entlüftet. Währenddessen befestigt man die trockene Quarzspirale an dem Schliffende des Kühlers und füllt den Tropftrichter mit 20 ml HCl *I*. Nach vollständiger Entlüftung erhitzt man die Quarzspirale mit einem 6 cm langen Schnittbrenner und kühlt deren Ende mit Hilfe eines darum gewickelten Bindfadens, auf den man Wasser auf-

tropfen läßt. Die Wasserstoffzufuhr wird nun abgesperrt und der Hahn des Tropftrichters so weit geöffnet, daß die am Ende der Apparatur austretenden Gasblasen eben noch gezählt werden können. Gleichzeitig schaltet man die Heizung des magnetischen Rührers ein und hält die

Tabelle 1. As-Bestimmungen in reinen Lösungen

Vorgelegt µg As	Verbraucht ml 0,001-m KJO_3	Blindwert ml 0,001-m KJO_3	Gefunden µg As	$\Delta\mu g$	$\Delta\%$
0	0,048	0,048	0	—	—
2,5	0,095	0,048	2,8	+ 0,3	+ 12
3	0,102	0,048	3,2	+ 0,2	+ 6,7
5	0,116	0,048	4,1	— 0,9	— 18
5	0,122	0,048	4,4	— 0,6	— 12
7,5	0,152	0,048	6,2	— 1,3	— 17
7,5	0,188	0,048	8,4	+ 0,9	+ 12
				Durchschnittlich...	± 13
10	0,20	0,048	9,1	— 0,9	— 9,0
15	0,27	0,048	13	— 2	— 13
20	0,35	0,048	18	— 2	— 10
25	0,44	0,048	24	— 1	— 4,0
30	0,50	0,048	27	— 3	— 10
35	0,59	0,048	33	— 2	— 5,7
40	0,67	0,048	37	— 3	— 7,5
45	0,76	0,048	43	— 2	— 4,4
50	0,83	0,048	47	— 3	— 6,0
50	0,82	0,024	48	— 2	— 4,0
50	0,81	0,024	47	— 3	— 6,0
50	0,82	0,024	48	— 2	— 4,0
55	0,89	0,048	51	— 4	— 7,3
60	1,00	0,048	57	— 3	— 5,0
70	1,12	0,048	64	— 6	— 8,6
80	1,33	0,048	77	— 3	— 3,8
100	1,57	0,048	91	— 9	— 9,0
140	2,31	0,048	136	— 4	— 2,9
180	3,02	0,048	178	— 2	— 1,1
				Durchschnittlich...	— 6,4

Bemerkung: Wenn man den zur Berechnung der Analysenergebnisse benutzten theoretischen Faktor 60 auf Grund des durchschnittlichen $\Delta\%$ um 6,4% erhöht und mit dem so erhaltenen empirischen Faktor 6,38 rechnet, erhält man einen durchschnittlichen Fehler von ± 2,3%.

Temperatur so, daß nach Einbringen der Salzsäure und Nachspülen mit zweimal 5 ml Wasser die Wasserstoffentwicklung im Kolben so intensiv wird, daß die entstehenden Blasen eben noch zählbar sind. Bei Nachlassen der Wasserstoffentwicklung öffnet man den Hahn der Wasserstoffzuleitung sorgfältig, ohne die erwähnte Blasengeschwindigkeit

zu überschreiten. Nachdem 5 Minuten mit Wasserstoff gespült wurde, löscht man den Brenner, entfernt das Blasenzählrohr vom Ende der Quarzspirale, schaltet die Heizung des Rührers aus, nimmt die Quarzspirale ab und bewahrt sie in einer mit Silicagel versehenen Pulverflasche auf. Schließlich nimmt man den Erlenmeyer-Kolben ab, wäscht das zurückgebliebene Sn aus, bringt es wieder in 6%ige Salzsäure und stellt zuletzt den Wasserstoffstrom ab.

Zum Titrieren des As-Spiegels pipettiert man 0,2 ml JCl-Lösung in das Titriergefäß und löst den Spiegel durch mehrmaliges Aufsaugen aus der Quarzspirale. Diese wird dann mit 0,1 ml JCl-Lösung und zweimal mit je 0,1 bis 0,2 ml HCl *II* nachgewaschen und von außen ebenfalls mit dieser Säure abgespült, so daß insgesamt 2 ml HCl *II* in das Titriergefäß gelangen. Nach Durchschütteln des Titrierkolbeninhaltes fügt man 5 Tropfen CCl_4 zu, schüttelt wiederholt gut durch, läßt etwa 5 bis 10 Minuten stehen und titriert schließlich mit 0,001-m Jodatlösung.

Beträgt die As-Menge weniger als 10 μg, so erfolgt die Lösung des Spiegels mit 0,4 ml und das Auswaschen der Spirale mit 0,2 ml cyanidhaltiger JCl-Lösung. Der Blindwert der Reagenzien muß von Zeit zu Zeit überprüft werden. Für weitere Einzelheiten wird auch hier auf die Originalliteratur[3,6,8,9] verwiesen.

Durch Weglassen der bisher allgemein benutzten KCN-Lösung[8,10] gestaltet sich die Titration vielleicht etwas unschärfer, bleibt aber für die Bestimmung von mehr als 10 μg As noch immer genügend genau, wie die Angaben der Tabelle 1 zeigen.

Die Bestimmung von Arsenspuren in Wolfram und Wolframoxyden

Ausführung: a) 0,1 bis 1 g WO_3 werden in den Erlenmeyer-Kolben der Apparatur eingewogen, mit 2 bis 3 ml Wasser benetzt, dann mit 2 g Na_2CO_3 oder 7,5 ml Natronlauge versetzt und mit Wasser auf 15 ml ergänzt. Man bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt bis zur Auflösung. Nach dem Abkühlen fügt man 3 ml H_3PO_4 und 5 g Zinnschwamm zu, schwenkt um und schließt den Kolben an die Apparatur.

Für die Untersuchung von W-Pulver wägt man 0,1 bis 0,7 g in einem Tiegel aus durchsichtigem Quarz und bedeckt mit einer abgewogenen Menge von arsenfreiem WO_3, das kurz vorher bei 700° C zur Gewichtskonstanz geglüht wurde, so daß die Gesamtmenge des WO_3 nach der Oxydation des W nicht mehr als 1 bis 1,2 g beträgt. Man bedeckt dann den Tiegel und bringt ihn in einen kalten elektrischen Ofen, der innerhalb 1 bis 2 Stunden auf 600° C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wird. Der Tiegelinhalt wird nach dem Erkalten ebenso wie vorhin für WO_3 beschrieben gelöst.

b) Die Auflösung des Untersuchungsmaterials kann auch so erfolgen, daß 0,1 bis 1 g des Metallpulvers bzw. eine entsprechende Menge WO_3

in einem 100-ml-Kjeldahl-Kolben aus durchsichtigem Quarz mit 2 ml Lösungssäure und 2 ml konz. H_2O_2 (bei sehr feinen Pulvern unter Zusatz von wenig Wasser) bis zum Auftreten nitroser Gase auf dem Wasserbade erwärmt werden. Man setzt dann nochmals 3 ml konz. H_2O_2 zu, löst durch Erwärmen und engt über dem Bunsenbrenner ein, bis H_3PO_4-Dämpfe auftreten. Nach dem Abkühlen werden 10 ml Natronlauge zugesetzt. Dann wird neuerdings bis zur Auflösung — nötigenfalls unter Zufügen von wenig Wasser — erwärmt. Die erhaltene klare Lösung bringt man in den Erlenmeyer-Kolben, wäscht dreimal mit je 4 ml Wasser nach, setzt 2 ml H_3PO_4 und 5 g Sn zu, schließt den Kolben an die Apparatur und verfährt weiter in der für die Analyse von As-Stammlösungen beschriebenen Weise.

Tabelle 2. As-Bestimmungen in Gegenwart von WO_3 nach der Vorschrift a)

Vorgelegt g WO_3	Vorgelegt μg As	Verbraucht ml 0,001-m KJO_3	Blindwert ml 0,001-m KJO_3	Gefunden μg As	$\Delta\mu$g	Δ%
0	40	0,76	0,120	38	— 2	— 5
0,25	40	0,77	0,120	39	— 1	— 2,5
0,50	40	0,75	0,120	38	— 2	— 5
0,75	40	0,74	0,120	37	— 3	— 7,5
1,00	40	0,75	0,120	38	— 2	— 5
1,25	40	0,73	0,128	37	— 3	— 7,5

Bemerkung: Mit 1, 2 bzw. 3 ml konz. H_3PO_4 kann das As mit gleicher Genauigkeit zurückerhalten werden, doch eignen sich aus Manipulationsgründen, in erster Linie bei der Vorschrift b), 3 ml konz. H_3PO_4 am besten zur Bestimmung.

Mit dem Verfahren a) wurden unter anderen die Bestimmungen in Tabelle 2, 3a und 4 Nr. 1 bzw. 7; mit dem Verfahren b) dagegen die in Tabelle 3b und 4 Nr. 2 bis 6 durchgeführt. Die Analysen in Tabelle 4 zeigen die interessante Tatsache, daß aus einem mit 0,012% oder weniger As präparierten WO_3 während der Reduktion mit trockenem H_2 sowie während der Umwandlung des W von β-W zu α-W in Wasserstoffatmosphäre, kein As entweicht. Mit nassem H_2 gestalten sich die Verhältnisse anders.

Bemerkungen: Bei der Verwendung von Mg-Spänen und H_3PO_4, HCl oder HCOOH bzw. Zn-Granellen und HCl zur AsH_3-Entwicklung haben wir schlechte Erfahrungen gesammelt. Die Versuche mit Mg-Spänen, H_3PO_4 und HCl bzw. Zn-Granellen, H_3PO_4 und HCl führten zu günstigen Werten, doch verläuft hierbei die Entwicklung von AsH_3 viel zu langsam.

Durch Sn und HCl werden Sb-Ionen nicht zu SbH_3 reduziert. Die beschriebene Methode wird also durch die Gegenwart von Sb-Verbindungen nicht gestört[8].

Wenn man mit dem Zinnschwamm zusammen auch festes WO_3 in den Kolben des Apparates wägt und die Arsenwasserstoffentwicklung unter ständigem Rühren durchführt, dann färbt sich die anfangs gelbe Suspension über dunkelblau und dunkelbraun allmählich schwarz. Das zu der Suspension in gelöster Form hinzugefügte As läßt sich auf diese Weise nach Tabelle 5 (Nr. 3 bis 6) mit den üblichen Unterwerten be-

Tabelle 3. As-Bestimmungen in W nach den Vorschriften a) und b)

	Einwaage g W	Verbraucht ml 0,001-m KJO_3	Blindwert ml 0,001-m KJO_3	Gefunden		Abweichung vom Mittelwert
				µg As	% As	
a)	1,0019	1,08	0,052	62	0,0062	— 4
	1,0085	1,10	0,052	63	0,0062	— 4
	1,0031	1,25	0,052	72	0,0072	+ 6
	1,0012	1,20	0,052	69	0,0069	+ 3
	0,6179	0,80	0,070	44	0,0071	+ 5
	0,6000	0,72	0,070	39	0,0065	— 1
				Durchschnittlich...	0,0066	± 3,8
				Korrigiert...	0,0070	
b)	1,0111	1,18	0,115	64	0,0063	— 2
	1,0119	1,24	0,115	68	0,0067	+ 2
	1,0058	1,22	0,115	66	0,0066	+ 1
	1,0048	1,18	0,115	64	0,0064	— 1
	1,0045	1,25	0,115	68	0,0068	+ 3
	1,0020	1,14	0,115	62	0,0062	— 3
				Durchschnittlich...	0,0065	± 2,0
				Korrigiert...	0,0069	
c)	0,4041	0,52	0,070	27	0,0067	+ 1
	0,8090	0,92	0,070	51	0,0063	— 3
	1,0041	1,22	0,070	69	0,0069	+ 3
				Durchschnittlich...	0,0066	± 2,3
				Korrigiert...	0,0070	

Bemerkungen: Die Korrektur wurde nach dem durchschnittlichen Fehler von — 6,4% der Tabelle 1 vorgenommen. Für die unter a) angeführten Analysen wurde das W durch Oxydation bei 600° C, für die unter b) durch Auflösen mit $HNO_3 + H_3PO_4 + H_2O_2$ und für die unter c) durch Auflösen mit H_2O_2 vorbereitet.

stimmen; das in das WO_3 eingebaute As entzieht sich jedoch nach Tabelle 5 (Nr. 7 bis 10) je nach Größe der Einwaage teilweise der Bestimmung. Die braune und schwarze Suspension ist luftempfindlich und färbt sich bei Berührung mit Luft sofort dunkelblau. Die festen Anteile der dunklen Suspensionen sind röntgenamorph. Es handelt sich hierbei wahrscheinlich um die von *Glemser* und *Naumann*[12] beschriebenen genotypischen Hydroxyde. Nach Tabelle 5 kann also im Falle genügend

Tabelle 4. Die analytische Verfolgung der H_2-Reduktion eines mit As präparierten WO_3

Einwaage mg WO_3	Erhitzt in H_2 bis °C	Oxydationsgrad der Probe	Röntgenbefund der Probe	Gefunden	
				µg As	%As
303,8	—	WO_3	α-Oxyd	34	0,011
330,0	520	WO_2	β-W + β-Oxyd	37	0,011
335,8	550	WO	β-W + β-Oxyd	41	0,012
309,0	600	W	β-W	35	0,011
324,5	700	W	α-W	36	0,011
323,9	800	W	α-W	36	0,011
320,9	800	W → WO_3	α-W → α-Oxyd	40	0,012

Bemerkung: Die Reduktion wurde in der Chevenardschen Thermowaage[15] durchgeführt, Temperaturanstieg 150° C/h, Strömungsgeschwindigkeit des H_2 40 l/h. Bei der letzten Analyse wurde das WO_3 zuerst reduziert, dann nach Abkühlen am nächsten Tag bei einem Temperaturanstieg von 150° C ebenfalls in der Thermowaage durch Erhitzen bis 700° C an der Luft zu WO_3 oxydiert.

Tabelle 5. As-Bestimmungen in Gegenwart von WO_3 und Abwesenheit von H_3PO_4

Nr.	Vorgelegt g WO_3	Vorgelegt µg As	Verbraucht ml 0,001-m KJO_3	Blindwert ml 0,001-m KJO_3	Gefunden µg As	Δµg	Δ%
1	—	—	0,032	0,032	—	—	—
2	1	—	0,032	0,032	—	—	—
3	1	120	1,95	0,032	115	— 5	— 4
4	0,5	60	0,98	0,032	57	— 3	— 5
5	0,25	30	0,50	0,032	28	— 2	— 6,7
6	0,1	12	0,22	0,032	11	— 1	— 8,3
7	1	120	0,80	0,032	46	— 74	— 62
8	0,5	60	0,66	0,032	38	— 22	— 37
9	0,25	30	0,50	0,032	28	— 2	— 6,7
10	0,1	12	0,21	0,032	11	— 1	— 8,3
11	1	—	0,040	0,040	—	—	—
12	1	40	0,32	0,040	17	— 23	— 58
13	0,5	40	0,54	0,036	30	— 10	— 25
14	0,25	40	0,66	0,034	38	— 2	— 5
15	0,1	40	0,65	0,033	37	— 3	— 7,5

Bemerkung: Bei den Bestimmungen Nr. 3 bis 6 wurde das WO_3 und das As gesondert in den Entwicklungskolben gebracht. Zu den Bestimmungen Nr. 7 bis 10 wurden 60 ml As-Stammlösung und 50 g WO_3 in einer Quarzschale am Wasserbad unter ständigem Rühren eingetrocknet, das erhaltene bröckelige Präparat durch ein Seidensieb von 4900 Maschen pro cm^2 getrieben und schließlich bei 300° C getrocknet. Bei den Bestimmungen Nr. 11 bis 15 kam eine Lösung zur Verwendung, die durch Auflösen von 5 g WO_3 mit Hilfe von 1,75 g NaOH auf 100 ml erhalten wurde.

kleiner Einwaagen der As-Gehalt von WO_3 auch ohne Auflösung des Oxyds unmittelbar bestimmt werden.

Durch Zutropfen einer das WO_3 enthaltenden alkalischen Lösung zum siedenden, wasserstoffentwickelnden Kolbeninhalt (Tabelle 5, Nr. 11 bis 15) oder durch die Vergrößerung der zur Bestimmung benutzten Zinnschwammenge, sowie durch einige Reihenfolgeänderungen konnten die Analysenergebnisse nicht verbessert und von der Einwaage unabhängig gemacht werden.

Die guten Ergebnisse in jenen Fällen, wo das WO_3 mit H_3PO_4 in Lösung gehalten wurde, und der Umstand, daß das vorhandene As in Gegenwart von viel Mo (Tabelle 6), bzw. bei kleinen WO_3-Einwaagen mit den üblichen Unterwerten zurückerhalten werden konnte, beweisen, daß für die größeren Unterwerte nicht die Maskierung durch Heteropolysäurebildung, sondern vielmehr die Anwesenheit von ungelöstem WO_3 verantwortlich ist.

Tabelle 6. As-Bestimmungen in Gegenwart von MoO_3

Vorgelegt g MoO_3	Vorgelegt µg As	Verbraucht ml 0,001-m KJO_3	Blindwert ml 0,001-m KJO_3	Gefunden µg As	$\Delta\mu g$	$\Delta\%$
1	—	0,040	0,040	—	—	—
1	50	0,82	0,040	47	— 3	— 6
1	50	0,81	0,040	46	— 4	— 8

Bemerkung: Das MoO_3 wurde in Form einer Na_2MoO_4-Lösung vorgelegt.

Die üblichen Gerätegläser enthalten As. Deshalb dürfen alkalische Lösungen während der As-Bestimmung nicht zu lange Zeit in solchen aufbewahrt und erwärmt werden.

Zur Auflösung von W-Metall eignen sich laut Literaturangaben[13] die Schmelzen von $NaNO_2$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, Na_2O_2 usw., eventuell mit Alkalihydroxyden oder -carbonaten verdünnt. Diese Stoffe können jedoch nur für die Aufschließung von grobem, aber nicht von gepulvertem W dienen, weil gepulvertes W mit solchen starken Oxydationsmitteln explosionsartig, unter starker Wärmeentwicklung reagiert, was zu As-Verlusten führt. Da wir nie W-Metallblöcke zu analysieren hatten, haben wir die Eignung dieser Verbindungen für den Aufschluß nicht näher untersucht. Eingehender haben wir jedoch den Aufschluß mit Na_2CO_3-Schmelze geprüft. Diese benötigt bei ungenügendem Luftzutritt zu viel Zeit. Über der Bunsenflamme kann ein solcher Aufschluß bei offenem Tiegel unter ständigem Umschwenken viel schneller, etwa in 15 Minuten, allerdings nicht immer vollständig vollzogen werden. Außerdem reduziert der durch den Pt-Tiegel aktivierte Wasserstoff der Flamme das As der Probe, das dann als elementares As in den Tiegel diffundiert, den Tiegel

brüchig macht, den As-Gehalt des Musters vermindert, den einer in demselben Tiegel angestellten Blindprobe dagegen beträchtlich steigert.

W-Pulver löst sich bekanntlich in H_2O_2 auf. Nach unseren Erfahrungen am besten dann, wenn man es langsam in kleinen Raten verd. Wasserstoffperoxydlösung (1 : 3) zusetzt, deren Menge man vom Drittel an schrittweise vergrößert. 1 g W benötigt etwa 80 ml verd. H_2O_2. Nach Eintrocknen am Wasserbad und Glühen im elektrischen Ofen erhält man WO_3, dessen As-Gehalt nach den obigen Vorschriften bestimmt werden kann. So haben wir die Werte unter c) in Tabelle 3 erhalten. Dieses Verfahren ist hinsichtlich seiner Genauigkeit einwandfrei, doch nimmt die Auflösung und das Eintrocknen zu viel Zeit in Anspruch.

1 g W-Pulver kann aber auch mit 6 ml einer Säuremischung von konz. HNO_3 und konz. H_3PO_4 1 : 1 in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben von etwa 15 ml Inhalt auf dem Sandbad binnen 90 bis 120 Minuten aufgelöst werden, wobei die Auflösung selbst, bei aufgesetztem Kühler, 1 Stunde, die Vertreibung der Salpetersäure bis zum Auftreten von H_3PO_4-Dämpfen, bei abgenommenem Kühler, ebenfalls etwa 1 Stunde beansprucht. Die so erhaltenen Ergebnisse unterschieden sich in ihrer Genauigkeit nicht von denen unter Punkt b) in Tabelle 3.

Die Analysenergebnisse in Tabelle 2 und 3 zeigen, daß beim Verdampfen bis zum Auftreten von H_3PO_4-Dämpfen kein Verlust an hier stets in fünfwertiger Form anwesendem As eintritt. Manchmal dennoch auftretende Unterwerte werden vielmehr durch unvollständig entfernte Salpetersäure verursacht, die bekanntlich schon in ganz kleinen Mengen die AsH_3-Entwicklung hemmt bzw. verhindert[13]. Bestrebungen, die Salpetersäure durch Ameisensäure zu zerstören, blieben erfolglos, weil diese HNO_3 neben viel H_3PO_4 nicht zerstört, bzw. nur bei starkem Erwärmen und Einengen, was wegen der gleichzeitigen Reduktion des As(V) zu As(III) zu As-Verlusten führt.

Bei 6 Stunden langem Glühen von WO_3, das nicht mehr als 0,5% As enthält, bei 700° C, verflüchtigt sich kein As. Die Ergebnisse in Tabelle 3 und 4 zeigen außerdem, daß die Oxydation des W an der Luft durch langsames Erhitzen bis 600° C ebenfalls zu keinen As-Verlusten führt. Nur bei schneller Oxydation tritt der Knoblauchgeruch der entweichenden As-Verbindung[14] auf. Das Bedecken des W beim Glühen an der Luft mit wenig WO_3 bezweckt auch nur die sichere Verhinderung einer eventuell möglichen As-Verflüchtigung.

Die Bestimmung von Arsenspuren in einigen anderen Metallen

Nach Tabelle 6 wird die AsH_3-Entwicklung durch die Gegenwart von Mo nicht gestört. Der As-Gehalt des Mo oder MoO_3 kann also mit der von *Bodnár, Szép* und *Cieleszky* angegebenen Methode nach dem unter a) angeführten Verfahren ohne weiteres bestimmt werden.

Nach *Cieleszky*[8] üben je 100 mg $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, Pb-Acetat, $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$, Ba-Acetat, $MgSO_4$, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ und $CaCl_2$ für sich keinen störenden Einfluß auf die beschriebene Bestimmung von 2,6 μg As aus. Hg stört wegen Überdestillierens von Hg-Dämpfen, die einen beträchtlichen Überwert verursachen. Diese Störung kann mit Hilfe eines Goldrauch enthaltenden Röhrchens, das in den oberen waagerechten Teil des Kühlers eingeschoben wird, behoben werden, da Goldrauch Hg-Dämpfe quantitativ bindet[8]. Demnach kann die beschriebene Methode auch zur Bestimmung von As-Spuren in den Metallen Zn, Na, Cu, Pb, Mg, Ba, Mn, Fe, Al, Ca und Hg herangezogen werden.

Herrn *E. Szép* und Fräulein *E. Grúsz* (Országos Bírósági Vegyészeti Intézet, Budapest) danken wir auch an dieser Stelle für wertvolle Diskussionen und für die Durchführung von Kontrolltitrationen und Herrn Direktor *F. Kőmüves* für die Genehmigung der Publikation.

Zusammenfassung

Es wurde die Marsh-Probe in ihrer von *Bodnár*, *Szép* und *Cieleszky* ausgearbeiteten Form für die Bestimmung von Arsenspuren in Wolfram, Molybdän und in den Oxyden dieser Metalle brauchbar gemacht. Die zur Titration benutzte Jodmonochloridlösung wurde beim Titrieren von weniger als 10 μg Arsen nach neuen Gesichtspunkten eingestellt. Das Wolframmetall wurde entweder durch langsame thermische Oxydation an der Luft oder durch Auflösen in Salpetersäure-Phosphorsäure- oder Salpetersäure-Phosphorsäure-Wasserstoffperoxyd-Mischung vorbereitet. Im saueren Medium wurde das Wolfram mittels Phosphorsäure in Lösung gehalten. Die Methode ist unter Benützung eines empirischen Faktors mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2,3% und für die Ermittlung von $\sim$ 1 μg Arsen pro 1 g Wolframtrioxyd verwendbar.

Summary

The Marsh test, in the form developed by *Bodnár*, *Szép* and *Cieleszky*, was made feasible for the determination of traces of arsenic in tungsten, molybdenum, and in the oxides of these metals. The iodine monochloride solution used for the titration of less than 10 μg arsenic was standardized from new points of view. The tungsten metal was given a preliminary treatment either by a slow thermal oxidation in the air or by dissolution in nitric-phosphoric acid or nitric-phosphoric acid-hydrogen peroxide mixture. In acid medium, the tungsten was kept in solution by means of phosphoric acid. The method can be applied, if an empirical factor is employed, with an accuracy of $\pm$ 2.3% and serves for the determination of $\sim$ 1 μg arsenic per 1 g tungsten trioxide.

Résumé

On a rendu utilisable la méthode de Marsh, sous sa forme modifiée par *Bodnár, Szép* et *Cieleszky*, pour le dosage de traces d'arsenic dans le tungstène, le molybdène et dans les oxydes de ces métaux. On a adapté au dosage de quantités inférieures à 10 μg d'arsenic, la solution de monochlorure d'iode utilisée pour le titrage, suivant de nouveaux points de vue. On a préparé le tungstène métallique, soit par oxydation thermique lente et à l'air, soit par mise en solution dans un mélange acide nitrique-acide *o*-phosphorique ou acide nitrique-acide *o*-phosphorique-eau oxygénée. On a maintenu le tungstène en solution, en milieu acide, au moyen d'acide *o*-phosphorique. On peut appliquer la méthode, en utilisant un facteur empirique, avec une précision de $\pm$ 2,3% et pour la recherche de $\sim$ 1 μg d'arsenic par gramme d'anhydride tungstique.

Literatur

[1] *T. Dieckmann* und *S. Hilpert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2444 (1914).
[2] *T. Millner* und *F. Kúnos*, Z. analyt. Chem. **107**, 96 (1936).
[3] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil 3, Bd. 5a γ. Berlin: Springer-Verlag. 1951.
[4] *R. Lang*, Z. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 230, 235, 244 (1925).
[5] *H. Kubina*, Z. analyt. Chem. **76**, 39 (1929); **78**, 1 (1929).
[6] *J. Gangl* und *J. Vásquez Sánchez*, Z. analyt. Chem. **98**, 81 (1934).
[7] *N. A. Tananaeff* und *W. D. Ponomarjeff*, Z. analyt. Chem. **101**, 183 (1935).
[8] *J. Bodnár, E. Szép* und *W. Cieleszky*, Z. analyt. Chem. **115**, 412 (1939); Z. physiol. Chem. **264**, 1 (1940). *W. Cieleszky*, Diss. Nr. 37, Univ. Debrecen (Ungarn). 1941.
[9] *A. Bogányi*, Preisschrift, Univ. Debrecen (Ungarn). 1944. *A. J. Hegedüs* und Frau *A. J. Hegedüs*, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 226 (1950).
[10] *W. Diemair* und *H. Fox*, Mikrochem. **26**, 343 (1939).
[11] *E. Vadász*, Diss. Nr. 41, Univ. Debrecen (Ungarn). 1942.
[12] *O. Glemser* und *Ch. Naumann*, Z. anorg. allg. Chem. **265**, 288 (1951).
[13] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 17, Arsen. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1952.
[14] *J. Neugebauer*, Private Mitteilung.
[15] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953; *A. J. Hegedüs*, Magyar Kémikusok Lapja **8**, 146 (1953).

Aus dem Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Tungsram, Budapest/Ujpest

Über einige Fehlerquellen bei der mikrotitrimetrischen Arsenbestimmung nach Bodnár, Szép und Cieleszky

Von

A. J. Hegedüs und M. Dvorszky

(Eingegangen am 27. April 1960)

Unlängst mit der Bestimmung von As-Spuren in Wolfram beauftragt, bedienten wir uns der von *Bodnár*, *Szép* und *Cieleszky* angegebenen Methode[1,2] nach der Vorschrift von *Hegedüs* und *Hegedüs*[3]. Diese sieht statt des theoretischen Faktors

$$1\ \text{ml}\ 0{,}001\text{-m}\ KJO_3 \equiv 60\,\mu\text{g}\ As$$

auf Grund der Gleichungen

$$2\ As + 10\ J^+ + 8\ H_2O \rightleftarrows 2\ AsO_4^{3-} + 5\ J_2 + 16\ H^+, \qquad (1)$$

$$5\ J_2 + 2{,}5\ JO_3^- + 15\ H^+ \rightleftarrows 12{,}5\ J^+ + 7{,}5\ H_2O, \qquad (2)$$

$$KJO_3 = \frac{2\ As}{2{,}5} = \frac{2 \cdot 74{,}91}{2{,}5} \equiv 59{,}93 \sim 60\ g\ As,$$

den Gebrauch eines stets neu zu bestimmenden empirischen Faktors

$$1\ \text{ml}\ 0{,}001\text{-m}\ KJO_3 \equiv 77{,}5\,\mu\text{g}\ As$$

vor. Wir erhielten aber auch mit diesem höheren Faktor viel zu niedrige Werte. Zur Klärung der Unstimmigkeiten wandten wir uns mit der Bitte an Herrn *Szép*[4], drei in unserem Apparat[5] entwickelte As-Spiegel von je 50 μg As mit seinen Reagenzien zu titrieren. Er erhielt nach Abzug der Blindwerte mit dem theoretischen Faktor 48, 47 bzw. 48 μg As, das heißt einen durchschnittlichen Fehler von $-4{,}7\%$. *Szép* benützte 0,3 ml JCl, 2 ml 20%ige Salzsäure und 6 Tropfen CCl_4 ohne KCN. Bezüglich der Zusammensetzung der Reagenzien muß auf Literaturangaben verwiesen werden[5]. Die Tatsache, daß das beträchtliche Defizit durch Weglassen des KCN fast völlig beseitigt werden konnte, beweist, daß der von uns früher gefundene, höhere, empirische Faktor[3] wesentlich

von der Qualität des KCN bedingt wurde. Das zur Entfärbung des JCl nach der Gleichgewichtsreaktion

$$JCl + KCN \rightleftarrows JCN + KCl \qquad (3)$$

benutzte KCN verursacht, wenn es sich um ein älteres, cyanathältiges Präparat handelt, einen gewissen Jodverbrauch infolge der Reaktion

$$OCN^- + J_2 + 2\,H^+ \rightleftarrows 2\,J^+ + CN^- + H_2O \qquad (4)$$

und führt dadurch zu Unterwerten. Diesem Fehler kann durch die Zubereitung der JCl- bzw. JCN-Lösung nach *Diemair* und *Fox*[6] und deren Einstellung nach *Hegedüs* und *Dvorszky*[5] vorgebeugt werden.

Wenn man zur Überprüfung des maßanalytischen Teiles der Bestimmung auf der Mikrowaage 0 bis 200 μg metallisches As oder Sb in den Titrierkolben nach *Gangl* und *Vázquez Sánchez*[7] einwägt, dann in 0,3, wenn notwendig in 0,6 ml JCl löst und nach Zugabe von HCl und CCl_4 titriert, so erhält man mit den theoretischen Faktoren (60 μg As bzw. 97,4 μg Sb) meist um 2 bis 4% zu niedrige As- bzw. Sb-Werte. Es ist daher ratsam, nach Herstellung der Reagenzien eine bestimmte As- oder Sb-Menge (letzteres ist in besonders reiner Form herstellbar) in einer gemessenen Menge JCl aufzulösen und einen aliquoten Teil dieser Stammlösung zur Einstellung der Maßlösungen zu verwenden. Der erwähnte Unterwert ist nach den Gleichgewichtsreaktionen (1) und (2) nicht unverständlich. Die Titrationen müssen stets bei derselben Lichtquelle erfolgen, weil z. B. eine Einstellung bei Tageslicht und nachfolgende Titration bei Fluoreszenzlicht ebenfalls zu Unterwerten führt.

Bei zu starkem Glühen kommt es, mit der Gebrauchszeit der Quarzspirale in steigendem Maß, zu einer Reaktion zwischen As und SiO_2, wahrscheinlich nach der Bruttogleichung

$$2\,As + 3\,SiO_2 \rightarrow As_2O_3 + 3\,SiO \qquad (5)$$

und dadurch zu allmählich auftretenden Unterwerten. Dabei scheinen die jetzt künstlich hergestellten Quarzröhren etwas reaktionsfähiger zu sein als die aus Bergkristall verfertigten. Es ist daher zweckmäßig, zum Glühen der Spirale einen kleinen elektrischen Rohrofen zu verwenden und die Glühtemperatur zwar höher als die Zersetzungstemperatur des AsH_3 (230° C), aber nicht zu sehr über der Sublimationstemperatur des As (615° C), also auf 650 bis 700° C einzustellen.

Deutliche As-Verluste verursachte nach Tabelle 1 der Umstand, daß wir bei der Herstellung des Sn-Schwammes von Banka-Sn zu einem Sn unbekannter Herkunft übergehen mußten. Die Spektralanalyse dieses Präparates ergab in grober quantitativer Reihenfolge die nachstehenden Beimengungen: Pb > Bi > Cu > Al > Sb > Si > Fe > Mg > Mn > In. Die Frage wäre sehr interessant, welche Verunreinigungen des Zinns die

AsH_3-Entwicklung hemmen bzw. fördern. Unserer Meinung nach wäre die Klärung dieser Frage mit Hilfe von As-Isotopen sehr nützlich. Der Zusatz von Cu_2Cl_2 bzw. $PtCl_4$ zu der AsH_3-entwickelnden Säure blieb erfolglos. Befriedigende Ergebnisse erbrachten jedoch nach Tabelle 1 die Versuche, bei denen der Sn-Schwamm vor der Verwendung mit As vergiftet, oder bei denen auch 3 ml konz. H_3PO_4 in den Entwicklungskolben gebracht wurden.

Tabelle 1. Der Einfluß der Zinnqualität (Zinnbeimengungen) und der Zusammensetzung der zur Arsenwasserstoffentwicklung benützten Flüssigkeit auf die Bestimmung des Arsens

Vorgelegt µg As	Verbraucht ml 0,001-m KJO_3	Blindwert ml 0,001-m KJO_3	Gefunden µg As	Δ µg	Δ %
		Bestimmungen mit Banka-Sn			
50	0,83	0,048	47	— 3	— 6
50	0,82	0,024	48	— 2	— 4
50	0,81	0,024	47	— 3	— 6
50	0,82	0,024	48	— 2	— 4
		Bestimmungen mit Sn unbekannter Herkunft			
50	0,70	0,016	41	— 9	— 18
50	0,69	0,016	40	— 10	— 20
40	0,56	0,016	33	— 7	— 18
40	0,53	0,016	31	— 9	— 23
		Bestimmungen mit Sn unbekannter Herkunft, das vorher mit 80 µg As/5 g Sn enthaltender 10%iger HCl As-frei gekocht und danach getrocknet wurde			
40	0,63	0,020	37	— 3	— 7,5
40	0,62	0,020	36	— 4	— 10
50	0,78	0,020	46	— 4	— 8
		Bestimmungen mit Sn unbekannter Herkunft, in Gegenwart von 3 ml konz. H_3PO_4			
10	0,28	0,120	9,6	— 0,4	— 4
40	0,76	0,120	38	— 2	— 5
40	0,74	0,120	37	— 3	— 7,5
80	1,39	0,120	76	— 4	— 5
80	1,35	0,120	75	— 5	— 6,3

Nach einer unvollständigen Vorbereitung der Probe zurückgebliebenes Cl_2, HNO_3 oder H_2O_2 kann die Entwicklung des AsH_3 sehr beträchtlich hemmen, ja manchmal sogar ganz verhindern. So konnten wir z. B. einmal den Minusfehler auf geringe Chlorgehalte der in farblosen Flaschen verpackten Salzsäure p. a. (Chemapol, Praha) zurückführen, der sich durch Destillation der Säure bei Gegenwart einiger Granellen Sn beseitigen

ließ. Zur Behebung solcher von Oxydationsmitteln verursachten Minusfehler ist es nach Literaturangaben[1] empfehlenswert, der Entwicklungssäure einige Tropfen 40%ige $SnCl_2$-Lösung und 5 ml 5%ige KJ-Lösung zuzufügen.

Erfahrungsgemäß übt die Erniedrigung der Temperatur des Kühlwassers von 14 auf 2° C zwecks Verminderung des Wasserdampfdruckes bzw. der oxydierenden Wasserdampfatmosphäre in der Spirale, weiterhin die Verminderung der Flüssigkeitsmenge im Erlenmeyerkolben der Apparatur von 40 auf 20 ml, um die Menge des angeblich gelöst zurückbleibenden AsH_3 zu vermindern, und schließlich die Änderung der Einwaage an Zinnschwamm von 2 bis 10 g keine faßbare Wirkung auf die Menge des als Spiegel abgeschiedenen Arsens aus. Die durch Temperaturerhöhung verursachte Gleichgewichtsverschiebung in der JCl-Lösung führt meistens zu Überwerten.

Herrn *E. Szép* und Fräulein *E. Grúsz* danken wir auch an dieser Stelle für die Kontrolltitrationen und Herrn Direktor *F. Kömüves* für die Genehmigung der Publikation.

Zusammenfassung

Es wurden die Ursachen der stets auftretenden Unterwerte bei der Arsenbestimmung nach *Bodnár*, *Szép* und *Cieleszky* untersucht. Der Zusatz von Kaliumcyanid, die Verunreinigungen des Zinns, die Gegenwart von Oxydationsmittel im Entwicklungskolben, eine Reaktion zwischen Arsen und Quarz und die Gleichgewichtslage der Grundreaktionen konnten für die Unterwerte nachweisbar verantwortlich gemacht werden.

Summary

An investigation was made to discover the reason for the inevitable lower values obtained in the *Bodnár*, *Szép* and *Cieleszky* method of determining arsenic. The low values could be traced to the addition of potassium cyanide, the impurities in the tin, the presence of oxidants in the developing flask, a reaction between arsenic and quartz, and the position of the equilibrium of the essential reactions.

Résumé

On a recherché les causes des valeurs toujours trop basses dans le dosage de l'arsenic suivant *Bodnár*, *Szép* et *Cieleszky*. Il a été possible de prouver que ces valeurs par défaut étaient attribuables à l'addition de cyanure de potassium, aux impuretés de l'étain, à la présence d'agents d'oxydation dans le ballon de dégagement, à une réaction entre l'arsenic et le quartz et à l'équilibre des réactions fondamentales.

Literatur

[1] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil 3, Bd. 5a γ. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1951.

[2] *J. Bodnár, E. Szép* und *W. Cieleszky*, Z. analyt. Chem. **115**, 412 (1939); Z. physiol. Chem. **264**, 1 (1940).

[3] *A. J. Hegedüs* und Frau *A. J. Hegedüs*, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 226 (1950).

[4] *E. Szép*, gegenwärtige Adresse: Országos Birósági Vegyészeti Intézet, Budapest.

[5] *A. J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 169.

[6] *W. Diemair* und *H. Fox*, Mikrochem. **26**, 343 (1939).

[7] *J. Gangl* und *J. Vázquez Sánchez*, Z. analyt. Chem. **98**, 81 (1934).

Aus dem Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Tungsram, Budapest/Ujpest

Über die Arsenwasserstoffentwicklung aus alkalischer Lösung

Von

A. J. Hegedüs und M. Dvorszky

(Eingegangen am 27. April 1960)

Die Arsenwasserstoffentwicklung wird bei den Verfahren, die auf der klassischen Marsh-Probe beruhen und zur As-Bestimmung dienen, in der Regel in saurer Lösung durchgeführt[1]. Manchmal jedoch, besonders bei der Bestimmung von As-Spuren in Metallen, die in Alkalien leichter löslich sind, scheint die AsH_3-Entwicklung aus alkalischer Lösung vorteilhafter zu sein. Wir prüften daher diese Möglichkeit etwas eingehender, vor allem im Hinblick auf die As-Bestimmung in W und Mo, wobei wir das Hauptgewicht auf die AsH_3-Entwicklung mittels Al legten, das bekanntlich zuerst von *Vinogradov*, *Jefremova* und *Tichvinskaja*[1] zu diesem Zweck empfohlen wurde.

Zu den Untersuchungen benutzten wir die Apparatur nach *Gangl* und *Vázquez Sánchez*[2] bzw. von *Hegedüs* und *Hegedüs*[3,4], sowie das Titrierverfahren nach *Gangl* und *Vázquez Sánchez* bzw. *Bodnár*, *Szép* und *Cieleszky*[4,5]. Unsere nachfolgend beschriebenen Versuche führten zu den in Tabelle 1 angeführten Ergebnissen.

1. 0,3 g drahtförmiges Hütten-Al (Tabelle 2) von 2 mm Durchmesser und 5 mm Länge wurden in den Erlenmeyer-Kolben des Apparates gebracht, der Kolben an den Kühler der Apparatur angeschlossen, der Apparat mit H_2 entlüftet, der Schnittbrenner unter der Quarzspirale angezündet und durch den Tropftrichter 4 ml alkalische As-Stammlösung[4] von 0,1 mg As/ml, 16 ml Wasser und 20 ml 2-n NaOH zugetropft. Die Entwicklung und Titration des As-Spiegels erfolgte in der bereits ausführlich beschriebenen Weise[1-5].

2. Da die Möglichkeit der Oxydation der aus As_2O_3 zubereiteten Stammlösung[4] beim Stehen gegeben ist, wurde der Versuch 1 so wiederholt, daß 1 g Hydrazinsulfat, 4 ml Stammlösung und 20 ml 2-n NaOH in einem Pt-Tiegel unter Ergänzung des verdampften Wassers 5 Minuten lang gekocht wurden; die erkaltete Lösung wurde dann durch den Tropftrichter in den Kolben gebracht und mit 20 ml Wasser nachgespült.

3. Zu 3 g Al-Draht wurde aus dem Tropftrichter unter Kühlung eine Mischung von 4 ml As-Stammlösung und 20 ml 3-n NaOH gegeben; gesondert wurden weitere 20 ml 3-n NaOH zugetropft. Die Spiegelentwicklung erfolgte weiterhin in der üblichen Weise.

4. Der Versuch 1 wurde mit 3 g Al-Draht und 20 ml 6-n KOH wiederholt; die Lauge wurde unter Kühlung hinzugefügt und nur mit 2 bis 3 ml Wasser nachgespült.

5. Versuch 4 mit 2 ml As-Stammlösung wiederholt.

6. Versuch 5 statt mit Wasser mit 20 ml 96%igem Äthylalkohol wiederholt. Im Kolben schieden sich während der Spiegelentwicklung braune Flocken von As und/oder As-Hydriden aus.

Tabelle 1. Arsenbestimmungen nach Arsenwasserstoffentwicklung aus alkalischen Lösungen mit Aluminium und Magnesium

Versuch Nr.	Vorgelegt µg As	Verbraucht ml 0,001-m KJO_3	Blindwert ml 0,001-m KJO_3	Gefunden µg As	Δ µg	Δ %
1	400	1,43	0,026	84	— 316	— 79
2	400	1,44	0,030	85	— 315	— 79
3	400	1,34	0,027	79	— 321	— 80
4	400	1,94	0,034	114	— 286	— 71
5	200	0,57	0,034	32	— 168	— 84
6	200	0,47	0,034	26	— 174	— 87
7	200	0,77	0,032	44	— 156	— 78
8	200	2,06	0,040	121	— 79	— 40
9	200	2,00	0,040	118	— 82	— 41
10	200	3,12	0,020	186	— 14	— 7
11	100	1,47	0,020	87	— 13	— 13
12	100	1,35	0,020	80	— 20	— 20
13	100	1,64	0,022	97	— 3	— 3
14	75	1,22	0,022	72	— 3	— 4
15	50	0,82	0,022	48	— 2	— 4
16	25	0,434	0,022	25	—	—
17	10	0,182	0,022	9,6	— 0,4	— 4
18	100	0,124	0,024	6	— 94	— 94
19	100	2,10	0,052	95	— 5	— 5
20	100	0,032	0,016	1	— 99	— 99

Bemerkung: Die Werte des gefundenen As wurden mit dem theoretischen Faktor 1 ml 0,001-m $KJO_3 \equiv 60$ µg As berechnet.

7. Versuch 3 wiederholt mit einer Mischung von 2 ml Stammlösung und 10 ml 3-n KOH, die dann noch mit 10 ml 3-n KOH nachgespült wurde.

8. Der AsH_3-Entwicklungskolben wurde mit einer Schichte von 20 bis 25 mm Höhe mit Al-Drahtstückchen beschickt, an den Kühler des Apparates befestigt und entlüftet. Nach Anzünden des Schnittbrenners wurden daraufhin aus dem Tropftrichter eine Mischung von 2 ml Stammlösung und 20 ml 0,1-n KOH und zum Nachspülen 20 ml Wasser tropfenweise hinzugefügt.

9. Versuch 8 mit 0,5-n KOH wiederholt.

10. Versuch 9 statt der Al-Drahtstückchen mit Al-Spänen aus 99,99%igem Al (Tabelle 2), in einer Schichthöhe von 40 mm und mit nur 3 bis 5 ml Spülwasser wiederholt.

11. Versuch 10 mit 1 ml Stammlösung und 20 ml n KOH wiederholt.

12. Versuch 11 mit 20 ml 0,1-n KOH wiederholt.

13 bis 17. Versuch 10 wiederholt mit 1, 0,75, 0,5, 0,25 bzw. 0,1 ml Stammlösung und mit solchen Al-Spänen, die unmittelbar vor Verwendung für einige Minuten in 10 μg As/20 ml enthaltendem 0,1-n KOH getränkt und danach mit Wasser gründlich abgewaschen wurden.

18. Versuch 13 so wiederholt, daß die Mischung von 1 ml Stammlösung und 20 ml 0,5-n KOH zuvor mit 1 ml 10%igem H_2O_2 versetzt, auf etwa 5 ml eingeengt und dann wieder mit Wasser auf 20 ml ergänzt wurde.

19. Der Entwicklungskolben wurde mit Mg-Spänen in einer Schichthöhe von 40 mm beschickt, an den Kühler des Apparates befestigt und mit H_2 entlüftet. Nach Anzünden des Schnittbrenners wurde aus dem Tropftrichter eine Lösung von 5 g NH_4Cl, 1 ml Stammlösung und 20 ml Wasser hinzugetropft und zweimal mit 5 ml Wasser nachgespült.

Tabelle 2. Spektralanalyse des zur Arsenwasserstoffentwicklung benützten Aluminiums

Bestandteile	Späne aus 99,99%igem Al	Draht aus Hütten-Al
Cu	0,002%	0,01%
Mg	+	0,01%
Zn	—	0,02%
Ga	+	+
Si	0,003%	0,2%
Ti	Spuren	0,02%
Pb	Spuren	Spuren
V	Spuren	0,005%
Cr	+	0,003%
Mn	—	0,01%
Fe	0,0015%	0,2%

20. Versuch 19 so wiederholt, daß die NH_4Cl und As enthaltende Lösung in Gegenwart von 2 bis 3 Tropfen konz. NH_4OH mit 1 ml 10%igem H_2O_2 auf etwa 10 bis 15 ml eingeengt und dann mit Wasser erneut auf 20 ml ergänzt wurde.

Da gesättigte NaCl-Lösung als die geeignetste Sperrflüssigkeit für AsH_3 empfohlen wird[1], haben wir den Versuch 10 auch in Gegenwart von 1 bis 2 g NaCl durchgeführt und sind dabei nebst auffallend regelmäßiger Wasserstoffentwicklung zu gleich guten Ergebnissen gelangt wie bei den Versuchen 13 bis 17.

Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche beweisen, daß die Menge des aus alkalischer Lösung entwickelten, austreibbaren Arsenwasserstoffs von der Größe (Versuche 7 und 8) und Beschaffenheit (Versuche 10 und 13 bis 17) der zur Entwicklung benutzten Al-Oberfläche, von der Art und Menge der Al-Beimengungen (Versuche 8 und 12) und von der Menge und Konzentration (Versuche 10 bis 12) der zur AsH_3-Entwicklung verwendeten Lauge abhängig ist. Sowohl Al (Versuche 1 und 2 bzw. 13 und 18), als auch Mg (Versuche 19 und 20) reduzieren in alkalischer Lösung, im Einklang mit der Literatur[6], nur dreiwertiges, nicht aber fünfwertiges As zu AsH_3.

Bestimmung von Arsen in Stammlösungen

Auf Grund der obigen Versuche ergab sich folgende Arbeitsvorschrift für die As-Bestimmung in Stammlösungen: Man bringt in den Gasentwicklungskolben der Analysenapparatur[4] eine 40 mm hohe Schicht

von Al-Spänen (99,99% Al) und setzt diese einige Minuten lang der Einwirkung von etwa 20 bis 40 ml 0,1-n KOH, die 10 bis 20 μg As enthält, aus. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wird der Kolben an den Kühler angeschlossen und die zur As-Spiegelentwicklung fertiggestellte Apparatur 5 bis 10 Minuten kräftig mit H_2 gespült. Nach Anheizen der Quarzspirale und Abstellen des Wasserstoffstromes werden die die As-Stammlösung enthaltenden 20 ml 0,5-n KOH langsam durch den Tropftrichter zugesetzt, so daß eine regelmäßige Wasserstoffentwicklung mit eben noch zählbarer Blasengeschwindigkeit — gegebenenfalls durch Kühlen oder Erwärmen des Kolbens gelenkt — eingehalten wird. Dann wird mit 3 bis 5 ml Wasser nachgewaschen und der entstandene As-Spiegel in der angegebenen Weise[1–5] titriert. Die Spiegelentwicklung beansprucht 60 bis 80 Minuten.

Bemerkungen

Wenn das As in dreiwertiger Form vorliegt, kann es durch As-Spiegelbildung aus alkalischer Lösung und Titration des Spiegels nach *Gangl* und *Vázques Sánchez*[2] bzw. *Bodnár*, *Szép* und *Cieleszky*[5], mit den üblichen Unterwerten dieser Methode[4] bestimmt werden (Tabelle 1, Versuche 10, 13 bis 17 und 19). Fünfwertiges As muß man zuerst in saurer Lösung zu dreiwertigem reduzieren.

Bei Untersuchungen über die Anwendung der beschriebenen Methode zur As-Bestimmung in W und seinen Verbindungen hat sich gezeigt, daß nur solches As mit gutem Ergebnis wiedergefunden werden kann, das in der alkalischen Wolframatlösung in dreiwertiger Form vorliegt. Jedes WO_3, das im Laufe seiner Herstellung an der Luft erwärmt wurde, enthält kleine Mengen von As in fünfwertiger Form, unabhängig davon, ob das As ursprünglich als Arsenat oder Arsenit aufpräpariert wurde. In das WO_3 eingebautes As entzieht sich also der Bestimmung nach der obigen Vorschrift, weil es während der Herstellung des WO_3 mit diesem unter Bildung des bekannten Komplexions $[As(W_{12}O_{40})]^{3-}$ reagiert. Die Reduktion dieses komplex gebundenen fünfwertigen Arsens zu dreiwertigem As gelang uns in alkalischer Lösung nicht. Als wir jedoch zwecks Reduktion ansäuerten, fiel Wolframsäure aus, die das As maskiert.

Wir danken auch an dieser Stelle Frau *K. Horkay* und Herrn *L. Zombory* für die Spektralanalysen und Herrn Direktor *F. Kőmüves* für die Genehmigung der Publikation.

Zusammenfassung

Die Menge Arsenwasserstoff, der nach Entwicklung aus alkalischer Lösung mittels Aluminium zu einem analytisch leicht faßbaren Arsenspiegel zersetzt werden kann, ist von der Art und Menge der Aluminium-

verunreinigungen, von der Größe und Beschaffenheit der Aluminiumoberfläche, von der Menge und Konzentration der Lauge und von der Wertigkeit des Arsens abhängig. Es wurden die besten Bedingungen der Arsenwasserstoffentwicklung für die Bestimmung des Arsens in Stammlösungen festgestellt und die Eignung des Verfahrens zur Arsenbestimmung in Wolfram untersucht.

Summary

The quantity of arsenic hydride which, after evolution from an alkaline solution by means of aluminium, can be thermally decomposed to produce an arsenic mirror that can be readily handled analytically is dependent on the kind and amount of the impurities of the aluminium, the extent and the nature of the aluminium surface, and the amount and concentration of the alkali, and the valence of the arsenic. The most favorable conditions were worked out for the determination of arsenic in stock solutions, and the suitability of the procedure for the determination of arsenic in tungsten was investigated.

Résumé

La quantité d'hydrogène arsénié, qui, après dégagement d'une solution alcaline au moyen de l'aluminium peut être décomposée thermiquement en un miroir d'arsenic facilement utilisable en analyse, dépend de la nature et de la quantité des impuretés de l'aluminium, de la dimension et de l'état de surface de l'aluminium, de la quantité et de la concentration de la solution alcaline et de la valence de l'arsenic. On a établi les conditions précises du dégagement de l'hydrogène arsénié pour le dosage de l'arsenic dans les solutions stock et l'application du procédé au dosage de l'arsenic dans le tungstène.

Literatur

[1] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie, Teil 3, Bd. 5a γ. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1951.

[2] *J. Gangl* und *J. Vázquez Sánchez*, Z. analyt. Chem. **98**, 81 (1934).

[3] *A. J. Hegedüs* und Frau *A. J. Hegedüs*, Magyar Kémiai Folyóirat **56**, 226 (1950).

[4] *A. J. Hegedüs* und *M. Dvorszky*, Mikrochim. Acta **1961**, 169.

[5] *J. Bodnár*, *E. Szép* und *W. Cieleszky*, Z. analyt. Chem. **115**, 412 (1939); Z. physiol. Chem. **264**, 1 (1940).

[6] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 17, Arsen. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1952.

Institut für analytische Chemie, Technische Hochschule Wien

Semiquantitative Autoradiographie mit Hilfe des Ringofens. I

Allgemeines, Apparatur und Handhabung

Von

Herbert Weisz und Lambert J. Ottendorfer

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juli 1960)

Wie bereits gezeigt, kann mit Hilfe des Ringofens ein empfindlicher qualitativer Nachweis radioaktiver Substanzen auf autoradiographischem Wege ausgeführt werden[1]. Das Rundfilter mit der in der Ringzone konzentrierten Probe wird eine genügend lange Zeit (z. B. 0,01 μC, ^{32}P, 12 h) auf einen Röntgenfilm gelegt. Nach dem Entwickeln erscheint die autoradiographische Abbildung als scharfer dunkler Ring. Sind mehrere chemisch verschiedene, radioaktive Substanzen nebeneinander nachzuweisen, so kann der Ring in mehrere Sektoren zerschnitten, jeder für sich in geeigneter Weise chemisch behandelt und zur autoradiographischen Abbildung benutzt werden.

Die Intensität der erhaltenen Schwärzung kann nun zu einer semiquantitativen Bestimmung kleinster Mengen radioaktiver Substanzen herangezogen werden, wobei man sich eines ähnlichen Verfahrens wie bei der in dieser Zeitschrift schon ausführlich beschriebenen Ringofentüpfelkolorimetrie bedienen kann[2–4]. Die wichtigsten Punkte dieser Methodik seien zum besseren Verständnis der später beschriebenen Überlegungen nochmals wiederholt:

1. Aus einer Lösung bekannten Gehaltes wird eine Standardskala hergestellt, indem mit einer Kapillarpipette 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Tropfen auf Rundfilter aufgebracht und zu Ringen gewaschen werden; durch Baden oder Besprühen mit einem geeigneten Fällungsreagens werden sodann die Standardringe entwickelt. Die Standardskala ist längere Zeit verwendbar.

2. Aus der Probelösung wird unter Verwendung der gleichen Kapillarpipette (konstantes Volumen!) ein Ring aus einem Tropfen gewaschen, entwickelt und festgestellt, ob die Probe in der zum Vergleich mit der Standardskala erforderlichen Konzentration vorliegt. Diese Operation, die nur wenige

Minuten in Anspruch nimmt, gibt die unbedingt erforderliche Grundlage zur eigentlichen Auswertung der Bestimmung nach der „Methode des gewogenen Mittels"[5].

3. Aus der Probe werden drei Ringe mit verschiedener Tropfenzahl hergestellt. Die Tropfenzahlen müssen auf Grund der Vorprobe so gewählt werden, daß die damit erhaltenen Ringe innerhalb der durch die Standardskala gegebenen Grenzen liegen und einen möglichst weiten Bereich der Standardskala umfassen, denn nur dann wird die gewünschte Genauigkeit erreicht.

Diese Arbeitsweise ist grundsätzlich zur Bestimmung radioaktiver Substanzen anwendbar, wobei die Auswertung nicht durch Vergleich der Farbintensität von Proberingen und Standardringen erfolgt, sondern durch Vergleich der aus diesen Ringen erhaltenen Autoradiogramme, die selbstverständlich unter identischen Bedingungen hergestellt werden müssen. Eine Auswertung der Schwärzungen mit Hilfe eines Densitometers ist möglich, bringt aber aus vielerlei Gründen keine den Aufwand rechtfertigende Steigerung der Genauigkeit.

Bei der direkten Übertragung dieser Technik der Ringofentüpfelkolorimetrie auf das Gebiet der Aktivitätsbestimmung ergibt sich eine sehr wesentliche Schwierigkeit: während die Herstellung eines Ringes und die Auswertung seiner Farbintensität nicht länger als einige Minuten dauert, erfordert die Anfertigung eines Autoradiogramms bei solchen Aktivitäten, die ohne besondere Vorsichts- und Schutzmaßnahmen gehandhabt werden können, viele Stunden. Da man aber erst die unter 2. angeführte Probe durchführen muß, um die Tropfenzahlen für die eigentliche Bestimmung festsetzen zu können, würde die Zeitdauer das für praktische Zwecke erforderliche Maß weit überschreiten. Eine halbquantitative Bestimmung erscheint von vornherein nur sinnvoll, wenn sie in relativ kurzer Zeit und ohne großen apparativen Aufwand ausgeführt werden kann.

Die am Zustandekommen der Schwärzung bei der Autoradiographie beteiligten Faktoren weisen aber einen Weg, der in Verbindung mit den besonderen Merkmalen der Ringofentechnik zu brauchbaren Resultaten führen muß. Wie schon in einer früheren Arbeit[1] kurz erwähnt, hängt die Schwärzung der lichtempfindlichen Schichte von folgenden Größen ab:

$$\frac{\text{Menge der radioaktiven Substanz}}{\text{Fläche}} \times \text{Zeit}.$$

Der wesentliche Unterschied zur Ringofentüpfelkolorimetrie ist nun der, daß nicht allein die von dem Parameter „Menge pro Flächeneinheit" abhängige Farbintensität beurteilt werden muß, sondern daß außerdem noch als frei wählbare Variable die Zeit einbezogen werden kann.

Wenn wir im weiteren Verlauf für den Quotienten: Aktivität pro Fläche (μC/mm^2) die Größe I einführen und die Zeit mit t benennen,

so erscheint die Schwärzung D als Funktion des Produktes $I \cdot t$. Diese als Reziprozitätsgesetz in der Radiometrie bekannte Beziehung[6] besagt, daß dieselbe Schwärzung erzielt wird, wenn man Proben geringer Aktivität lange Zeit oder Proben stärkerer Aktivität kurze Zeit einwirken läßt. Für analytische Zwecke kann die Anwendung dieses Reziprozitätsgesetzes sehr einfach realisiert werden, indem man einen aus der radioaktiven Probe hergestellten Ring in mehrere Sektoren zerschneidet, diese auf je ein Stück Röntgenfilm legt und jeweils verschieden lange einwirken läßt. Dabei sind folgende Punkte zu beachten:

1. Die Intensität des Ringes ist entlang seinem Umfang als konstant anzusehen, da bei richtiger Arbeitsweise der aufgebrachte Probetropfen gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt wird und die „Strichstärke" ebenfalls als konstant angesehen werden darf.

2. Die Autoradiogramme, die durch Einwirkung je eines Sektors desselben Ringes in den Zeiten $t_1, t_2 \ldots t_n$ erhalten werden, entsprechen durchaus den mit verschiedenen Tropfenzahlen hergestellten Ringen bei der üblichen Ringofentüpfelkolorimetrie und können also zur Auswertung der Bestimmung nach der Methode des gewogenen Mittels herangezogen werden, sofern die zeitliche Änderung der Radioaktivität auf Grund der Halbwertszeit während der Versuchsdauer vernachlässigt werden kann.

Die hier skizzierte Arbeitsweise bringt wohl eine Verkürzung der Gesamtarbeitszeit, ist aber immer noch umständlich; es war daher notwendig, ein Gerät zu schaffen, das die erforderliche Variation der Expositionszeiten automatisch vornimmt. Dieses Gerät (Abb. 1), dessen Aufbau weiter unten detailiert beschrieben wird, arbeitet in folgender Weise:

Das Filter mit dem abzubildenden Ring wird entlang einem Radius aufgeschnitten und mit Röntgenfilm in Kontakt gebracht, wobei das Gerät beide unverrückbar gegeneinander preßt. Im Verlauf einer langsamen Drehbewegung wird nun das Filter, von der Schnittstelle beginnend, allmählich vom Röntgenfilm abgehoben und die Exposition dadurch beendet. Die so erhaltenen Autoradiogramme zeigen nach dem Entwickeln einen Ring mit zunehmender Schwärzung, da die aktive Substanz dort, wo das Filter zuerst abgehoben wurde, nur kurze Zeit, am anderen Ende des Ringes jedoch die ganze Umlaufzeit mit dem Film in Kontakt war. Die so erhaltenen Autoradiogramme werden im folgenden als Ring-Chronoautoradiogramme bezeichnet.

Es ist leicht einzusehen, daß das nach dem Entwickeln erhaltene Ring-Chronoautoradiogramm in irgend einer Weise zur quantitativen Auswertung geeignet sein muß, da der zeitliche Verlauf der Drehbewegung bekannt ist. Es müßte theoretisch genügen, die Schwärzung eines Punktes des Ring-Chronoautoradiogramms direkt oder durch Vergleich zu messen, denn durch dessen Winkelabstand vom Startpunkt ergibt sich die Expositionszeit und die gesuchte Radioaktivität kann ausgerechnet werden.

Die Funktion des Gerätes beschränkt sich in diesem Falle lediglich darauf, daß infolge der automatisch variierten Expositionszeit mit großer Wahrscheinlichkeit zumindest ein Punkt des Ring-Chronoautoradiogramms eine zur Messung geeignete Schwärzung aufweist.

Das erste Modell unseres Gerätes wurde nach diesen Gesichtspunkten konstruiert und gab Resultate, die den Erwartungen im Prinzip entsprachen. Als Antrieb wurde ein Uhrwerk (in Abb. 1 nicht gezeigt) mit einer Umlaufzeit von 12 Stunden verwendet.

Wird die Drehbewegung aber nicht kontinuierlich, sondern schrittweise ausgeführt, dann entspricht der Vorgang der früher erläuterten Methode, nämlich der verschieden langen Einwirkung einer Anzahl von Sektoren auf den Röntgenfilm. Da die Schwärzungen entlang dem Ring gleichmäßig zunehmen sollen, ist es nötig, die Expositionszeiten der einzelnen Schritte um gleiche prozentuelle Beträge zu steigern; die Schaltzeiten ergeben dann eine geometrische Reihe und das erhaltene Ring-Chronoautoradiogramm ist nichts anderes als ein ringförmiger Stufengraukeil. Erfolgt die Drehbewegung beispielsweise in zehn Schritten zu je 36°, so erhält man dementsprechend einen Ring mit zehn Stufen. (Die Bezeichnung „Stufe" soll im folgenden beibehalten werden.)

Betrachtet man eine bestimmte Stufe mit der Schwärzung D_1, so ergibt sich, daß diese Schwärzung das Resultat einer Strahlungsintensität I_a sein kann, die während der Zeit t_a einwirkte, D_1 ist also eine Funktion des Produktes aus Intensität I_a und Zeit t_a

$$D_1 = f(I_a \cdot t_a).$$

Auf Grund des Reziprozitätsgesetzes kann dieselbe Schwärzung erhalten werden, wenn die Strahlungsintensität I_u während der Zeit t_u einwirkt; vorausgesetzt daß

$$I_a \cdot t_a = I_u \cdot t_u,$$

ist auch

$$D_1 = f(I_u \cdot t_u).$$

Die nächstfolgende Stufe, die die Schwärzung D_2 aufweisen wird, kommt nun dadurch zustande, daß die für D_1 erforderliche Expositionszeit um den Faktor k erhöht wird:

$$t_b = k \cdot t_a; \qquad t_v = k \cdot t_u,$$

$$D_2 = f(I_a \cdot t_b) = f[k \cdot (I_a \cdot t_a)] = f(I_u \cdot t_v) = f[k(I_u \cdot t_u)].$$

Daraus ergibt sich aber folgende Tatsache: Wenn die Schwärzungen je einer Stufe zweier verschiedener, nach demselben Prinzip der gleichmäßig ansteigenden Expositionszeiten hergestellter Ring-Chronoautoradio-

gramme identisch sind, so müssen alle folgenden Stufen ebenfalls identisch sein, weil folgende Beziehungen gelten:

$$t_{n+1} = k \cdot t_n,$$

$$D_{n+1} : D_n = f(I_m \cdot t_{n+1}) : f(I_m \cdot t_n) = f[k \cdot (I_m \cdot t_n)] : f(I_m \cdot t_n).$$

Für die praktische Auswertbarkeit bedeutet das, daß zwei mit derselben Schrittfolge hergestellte Ringe dadurch verglichen werden können, daß man sie übereinanderlegt und solange gegeneinander verdreht, bis der Verlauf der Schwärzungsstufen identisch erscheint. Aus dem Winkel, um den die beiden Filme gegeneinander verdreht wurden, läßt sich das Verhältnis der Aktivitäten errechnen. Es mußte nun ein Schaltgerät entworfen werden, das die für das Expositionsgerät erforderlichen Impulse zu den gewünschten Zeiten erteilt. Die Zeitfolge ergibt sich für n Stufen aus der Reihe:

$$t\,(= t \cdot k^0),\ t \cdot k,\ t \cdot k^2,\ t \cdot k^3,\ t \cdot k^4 \ldots t \cdot k^{n-1}.$$

Das Expositionsgerät dreht mit Hilfe eines Relais Film und Filter in n Stufen um 360°. Es bedarf nun einiger Überlegungen, um die günstigsten Werte für t, k und n festzusetzen.

t ist die Expositionszeit der ersten Stufe. Da keine höheren Strahlungsintensitäten gemessen werden sollen, ist es zwecklos, t kürzer als einige Minuten anzusetzen. Ferner muß auch Rücksicht auf die Werte von k und n genommen werden, da die durch $t \cdot k^{n-1}$ gegebene Gesamtexpositionszeit nicht zu lange werden soll. Für unser zweites Modell wurde ein Schrittschaltwerk mit 50 Stufen verwendet. Wenn nun für den Faktor der Expositionszeitzunahme k ein Wert von 1,0905, das ist $\sqrt[8]{2}$, gewählt wird und die Gesamtexpositionszeit $t \cdot k^{n-1}$ mit 12 h 00 min 00 sek festgesetzt wird, so ergibt sich für die erste Stufe die Zeitdauer $t = 618{,}97$ sek = = 10 min 18,97 sek. Sowohl der Wert für t von etwa 10 Minuten als auch die Gesamtexpositionszeit von 12 Stunden sind für praktische Zwecke der Autoradiographie durchaus geeignete Zeitspannen. Bei dieser Wahl von $k = \sqrt[8]{2}$ entspricht jede achte Stufe genau der doppelten Expositionszeit, da ja $(\sqrt[8]{2})^8$ gleich ist dem Faktor 2. Die Zunahme der Expositionszeit von einer Stufe zur nächsten beträgt 9,05%; die dadurch erzielten Schwärzungsunterschiede ΔD zweier aufeinanderfolgender Stufen sind daher mit freiem Auge nicht mehr zu erkennen[7]. Wie weiter unten gezeigt wird, ist die Auswertung der Ring-Chronoautoradiogramme trotzdem leicht und mit genügender Genauigkeit durchführbar, weil nicht der Schwärzungsunterschied zweier aufeinanderfolgender Stufen, sondern der ganze Verlauf des Ringes betrachtet wird.

Selbstverständlich sind die Werte für t, k und n variabel und die hier verwendete Kombination ist nur eine von vielen Möglichkeiten.

Beschreibung des Gerätes

Das Gerät besteht aus zwei Teilen, und zwar aus dem Expositionsgerät*, mit dessen Hilfe das Ring-Chronoautoradiogramm hergestellt wird, und aus dem Schaltteil, der die Drehbewegung des Expositionsvorganges steuert. Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung des Expositionsteiles, Abb. 1a ist ein Schnitt durch das zusammengebaute Gerät.

Das radial aufgeschnittene Filter *6*, das den abzubildenden Ring von 22 mm Durchmesser trägt, liegt auf der Schlitzplatte *3*, darauf eine Papierzwischenlage *5* und darauf der Röntgenfilm *4*. Der Mitnehmer *2* trägt an seiner Unterseite kleine Dorne, für die in der Schlitzplatte *3* zwei Ringnuten *14* ausgespart sind. Diese Dorne stechen durch Film, Zwischenlage und Filter und bewirken, daß sich Filter und Film während der Drehbewegung nicht gegeneinander verschieben können.

Die Drehbewegung erfolgt durch einen vom Schaltgerät erteilten Impuls, durch den der Elektromagnet *8* die Zahnscheibe *9* um einen Zahn weiterdreht. Über Achse *10*, Knebel *1* und Mitnehmer *2* wird die Drehbewegung auf Film und Filter übertragen. Das radial aufgeschnittene Filter wird dabei schrittweise durch den Schrägschlitz der Schlitzplatte geschoben. Auf die Achse ist unterhalb der Schlitzplatte noch eine Korkscheibe *7* aufgesteckt, die zur besseren Führung des Filters dient. Das Gerät ruht auf der Grundplatte *12*. Es kann mit einer zylinderförmigen Kartonhülle lichtdicht verschlossen werden.

Das hier nicht abgebildete Schaltgerät enthält einen langsam laufenden Synchronmotor (2 Umdrehungen/min) der über einen Schneckentrieb mit einem Untersetzungsverhältnis von 1 : 120 die Schaltwalze antreibt. Die Umlaufgeschwindigkeit der Schaltwalze beträgt daher 1 Umdrehung pro Stunde. Für die Schaltwalze wurde ein Stück PVC-Rohr von 160 mm Durchmesser, 10 mm Wandstärke und 80 mm Länge verwendet. Die Kontaktstifte sind entlang einer Schraubenlinie mit 5 mm Steigung auf 12 Umläufe verteilt. Ihre Abstände sind auf Grund der oben erwähnten Reihe (t, $t \cdot k$, $t \cdot k^2 \ldots t \cdot k^{n-1}$) berechnet. Die Kontaktfedern werden durch eine zu den Kontaktstiften parallele Nut (1×2 mm) geführt. Wie schon erwähnt, erfolgt der erste Impuls 618,97 Sekunden nach Beginn der Exposition, der nächste nach insgesamt $t \cdot k = 618{,}97 \cdot 1{,}0905 =$ $= 675{,}00$ sek $= 11$ min 15 sek. Das Intervall zwischen den beiden ersten Schaltimpulsen Δt beträgt daher 56,03 sek. Es besteht nun die Möglichkeit, die Umlaufzeit der Schaltwalze durch Änderung des Übersetzungsverhältnisses zu ändern. Mit Rücksicht auf die dabei zwangsläufig auftretende Änderung von Δt ist die obere Grenze etwa bei 6 U pro Stunde

* Für ihre wertvolle Hilfe bei Entwurf und Bau des Expositionsgerätes sei den Herren *M. Vunjak*, Belgrad, und Dipl.-Ing. *O. Kolb*, Wien, bestens gedankt.

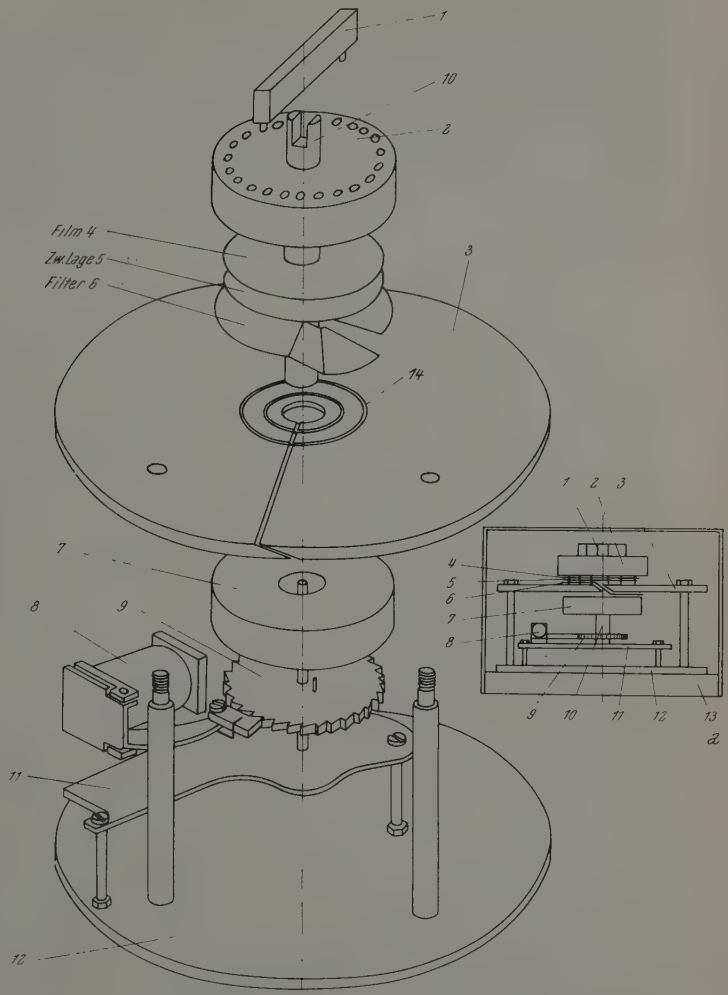


Abb. 1. Expositionsteil

1 Mitnehmerknebel, *2* Mitnehmerscheibe, *3* Schlitzplatte, *4* Röntgenfilm, *5* Zwischenlage, *6* *Filter mit radioaktivem Ring*, *7* Korkscheibe, *8* Schaltmagnet, *9* Zahnrad, *10* Antriebsachse, *11* Konsole für Schaltwerk, *12* Grundplatte, *13* Gehäuse, *14* Ringnuten

anzusetzen (dann ergibt sich $t = 103{,}16$ sek, $\Delta t = 9{,}34$ sek). Längere Umlaufzeiten können natürlich ohne Einschränkung verwendet werden. Die mit geänderten Umlaufzeiten erhaltenen Ring-Chronoautoradiogramme zeigen aber immer denselben Verlauf der Schwärzung entlang dem Ring, da für alle Zeitfolgen derselbe Faktor k verwendet wird und lediglich eine Verschiebung innerhalb der durch k festgelegten geometrischen Reihe eintritt. Bei den bisher durchgeführten Versuchen wurde von dieser Möglichkeit noch nicht Gebrauch gemacht und die Umlaufzeit der Schaltwalze von 1 Stunde beibehalten. Über die Erfassung wesentlich geringerer Aktivitäten durch eine entsprechende Reduktion der Umlaufgeschwindigkeit soll später berichtet werden.

Handhabung der Apparatur und Auswertung

Am Beispiel der Herstellung einer ^{59}Fe-Standardskala und der Aktivitätsbestimmung einer Probelösung von ^{59}Fe soll die Handhabung der Apparatur und Auswertung der Ring-Chronoautoradiogramme gezeigt werden.

Zur Anfertigung der Standardskala wurde eine Lösung von Eisen(III)-chlorid verwendet, die eine bekannte Menge ^{59}Fe enthielt. Die verwendete Kapillarpipette faßt etwa 3 μl. Wenn in der Folge von Tropfen gesprochen wird, so ist damit immer dieses Volumen gemeint. Alle Ringe wurden auf 5,5 cm Schleicher & Schüll Rundfilter 589[2], Weißband, hergestellt. Der Mittelpunkt des Filters wurde stets mit einer Schablone markiert; das ist besonders wichtig, wenn mehrere Tropfen aufgebracht werden müssen, da die Ringe sonst ungleichmäßig ausfallen.

Die Herstellung einer Standardskala wurde in einer früheren Arbeit ebenfalls am Beispiel des Eisens ausführlich erklärt[3]. Es werden 1, 2, 4, 8 und 16 Tropfen der Lösung auf dem Ringofen zu Ringen gewaschen, in der üblichen Weise mit 1%iger Kaliumhexacyanoferratlösung entwickelt und gründlich mit Wasser gespült. Nach dem Trocknen wird mit einer Schablone und einem 10-mm-Locheisen genau in der Mitte des Filters ein Loch gestanzt und das Filter radial aufgeschnitten.

Die Vorbereitung der Exposition erfolgt in der Dunkelkammer. Zunächst werden aus dem Röntgenfilm (Kodirex, 9 × 12, einzeln gepackt) mit Hilfe einer Schablone, eines 40-mm- und eines 10-mm-Locheisens passende Scheiben mit Mittelloch ausgestanzt und lichtgeschützt verwahrt.

Das Expositionsgerät (Abb. 1) wird geöffnet, das Filter auf die Schlitzplatte aufgelegt und so gedreht, daß der Ring mit der Schnittstelle am Schrägschlitz liegt und später in diesen einlaufen kann. Als Zwischenlage wird zweckmäßigerweise das in der Filmpackung enthaltene schwarze Papier verwendet. Mitnehmer, Knebel und die lichtdichte Kartonhülle werden griffbereit zurechtgelegt, da das Auflegen des Filmes am besten bei völliger Dunkelheit erfolgt. Die nötigen einfachen Handgriffe können ohne Schwierigkeiten im Dunkeln ausgeführt werden.

Eine vorbereitete Filmscheibe wird nun aufgelegt, der Mitnehmer samt Knebel aufgesetzt und kräftig niedergedrückt, so daß die Dorne durch Film, Zwischenlage und Filterpapier stechen. Nach dem Einschalten des Schaltwerkes und Aufsetzen der Hülle kann das Expositionsgerät bis zum Ablauf der Schaltperiode, hier im vorliegenden Fall also etwa 12 Stunden, sich selbst überlassen werden.

Die Entwicklung erfolgt ebenfalls bei völliger Dunkelheit mit D 19b-Entwickler (Kodak) bei 20° C in 8 Minuten. Selbstverständlich müssen die Entwicklungsbedingungen genau eingehalten werden, da sonst Fehlresultate entstehen können. Die Filme werden wie üblich fixiert, gewaschen und getrocknet.

Die Standardskala wurde nun durch Anfertigung der Ring-Chronoautoradiogramme aus den Filtern mit 1, 2, 4, 8 und 16 Tropfen hergestellt. Man erhält die Standardchronogramme, die wir als Ring I, II, IV, VIII und XVI bezeichnen. Natürlich muß die Aktivität der Standardlösung so gewählt sein, daß der erste und der letzte Ring auswertbare Schwärzungen aufweisen. Das allgemeine Aussehen der Chronoautoradiogramme ist so, daß die Schwärzung im Uhrzeigersinn zunimmt. Die Betrachtung kann im Durchblick gegen eine nicht zu helle Fläche erfolgen, oder durch Auflegen auf weißes Papier. Die Stufe 1 beginnt an der Stelle geringster oder keiner Schwärzung, Stufe 50 ist durch das Ende der stärksten Schwärzung kenntlich.

Die fünf Standard-Chronoautoradiogramme zeigen verschieden stark geschwärzte Ringe. Legt man nun zwei dieser Ringe, beispielsweise Ring II und Ring IV so aufeinander, daß sich die Stufen decken, also Stufe 1 von Ring II über Stufe 1 von Ring IV liegt und verschiebt die Ringe exzentrisch gegeneinander (ohne sie jedoch gegeneinander zu verdrehen), so wird man erkennen können, daß die Schwärzung von Ring IV tiefer ist als die der analogen Stufe von Ring II. Verdreht man nun Ring II gegen den Uhrzeiger, so kommt Stufe 50 von Ring II über Stufe 49, 48, 47 usw. von Ring IV zu liegen. Die Schwärzungen niedrigerer Stufen sind aber geringer, da sie ja durch kürzere Expositionszeiten verursacht wurden. Ring II wird nun so lange verdreht, bis die parallelliegenden Ringe gleichen Schwärzungsverlauf zeigen. Natürlich können zwei Kreise gleichen Durchmessers nur ein Stück ihres Umfanges (etwa ein Viertel) nebeneinander gelegt werden. Durch das erwähnte exzentrische Verschieben kann man aber den ganzen Verlauf der Ringe gut überblicken. Zur Bestimmung der Stufenzahl dient der in Abb. 2 dargestellte Zählring, der entweder als Diapositiv oder als Kopie auf Photopapier verwendet werden kann (Abb. 2).

Der Stufenfaktor k beträgt 1,0905, das ist $\sqrt[8]{2}$; wenn daher Ring II um acht Stufen gegen den Uhrzeiger gegenüber Ring IV verdreht wird, und Stufe 50 II daher auf Stufe 42/IV zu liegen kommt, werden die

nächstniedrigeren Stufen beider Chronogramme identische Schwärzungen aufweisen. Eine Differenz von acht Stufen bedeutet einen Unterschied der Expositionszeit von 1 : 2. Daher muß Stufe 50/II der Stufe 42/IV oder der Stufe 34/VIII entsprechen. Wegen des Reziprozitätsgesetzes muß daher auch ein Ring aus der doppelten Tropfenanzahl um acht Stufen im Uhrzeigersinn verdreht werden, um den gleichen Schwärzungsverlauf zu haben, wie ein Ring aus der einfachen Tropfenzahl. Der Abstand zwischen den Ringen aus 1, 2, 4, 8 und 16 Tropfen beträgt daher stets acht Stufen.

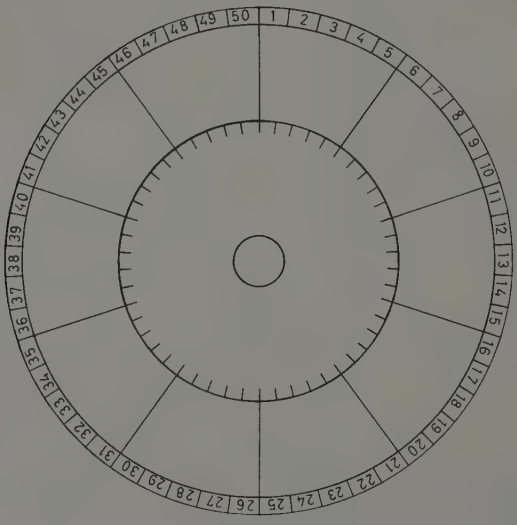


Abb. 2. Zählring (Maßstab etwa 2 : 1)

Man kann natürlich prinzipiell jeden Ring mit jedem anderen vergleichen, es empfiehlt sich aber, den Vergleich im engeren Bereich vorzunehmen. Zur praktischen Durchführung des Vergleiches zweier Chronoautoradiogramme bedient man sich eines Leuchttisches mit Mattglasscheibe*. Der Zählring und der eine der beiden zu vergleichenden Ringe werden konzentrisch so aufgelegt, daß die Stelle stärkster Schwärzung des Ringes auf Stufe 50 des Zählringes zu liegen kommt; beide werden auf dem Leuchttisch mit Objektklammern festgehalten. Mit der Beleuchtungseinrichtung wird sodann blendungsfrei von unten beleuchtet.

* Man verwendet einfacherweise einen Mikroskoptisch. Der Tubus des Mikroskopes ist zu entfernen.

Der andere Ring wird nun darübergelegt und in der erforderlichen Weise verschoben und verdreht, bis Gleichheit des Schwärzungsverlaufes erreicht ist. Nach dem Einrichten wird, eventuell unter Zuhilfenahme eines kleinen Plexiglaslineals, die Stufendifferenz am Zählring abgelesen und notiert.

Soll nun die Aktivität einer ^{59}Fe-Lösung unbekannten Gehaltes bestimmt werden, so wird ein Tropfen dieser Probelösung auf Filterpapier aufgebracht, zum Ring gewaschen und mit Kaliumhexacyanoferrat fixiert, gespült und getrocknet. Dann wird in der oben beschriebenen Weise das Ring-Chronoautoradiogramm hergestellt. Unmittelbar nach dem Entwickeln kann bereits überschlagsmäßig festgestellt werden, ob eine mit der Standardskala vergleichbare Schwärzung erzielt wurde.

Die Auswertung selbst geschieht nun so, daß das Probenring-Chronoautoradiogramm (kurz Probenring genannt) mit vier von den fünf Standardringen verglichen wird, und zwar wird jener Standardring außer Betracht gelassen, der dem Probenring hinsichtlich seines Schwärzungsverlaufes am wenigsten ähnelt. Derjenige der vier Vergleichsstandardringe, der dem Probenring am ähnlichsten erscheint, ist der Bezugsring. Dieser als Bezugsring ausgewählte Standardring wird nun so auf die Zählscheibe gelegt, daß das Ende der Schwärzung auf 50 steht und dann auf dem Leuchttisch befestigt. Der Probenring wird sodann durch Verdrehen und exzentrisches Verschieben zugeordnet und die Stufendifferenz festgestellt. Ist der Probenring stärker geschwärzt als der Standardring, so erfolgte die Drehung im Sinne des Uhrzeigers, die Stufendifferenz wird mit positivem Vorzeichen angeschrieben und umgekehrt. Sodann wird der Probenring noch in gleicher Weise den drei anderen Vergleichsstandardringen zugeordnet und die ermittelten Stufendifferenzen werden am Zählring abgelesen. Das Rechenverfahren sei an einem einfachen Beispiel erläutert (Tab. 1):

Tabelle 1. Rechenverfahren

	II	IV	VIII	XVI	
Stufendifferenz	+ 12	+ 6	— 3	— 14	$1{,}0905^{4{,}25} = 1{,}445$
Rückführung	— 8		+ 8	+ 16	$4 \cdot 1{,}445 = 5{,}78$
Summen	+ 4	+ 6	+ 5	+ 2	
Mittelwert			+ 4,25		

Das Ring-Chronoautoradiogramm — hergestellt aus einem Ring von 1 Tropfen der unbekannten Lösung — scheint zwischen den Standardringen IV und VIII zu liegen, Ring IV wird als Bezugsring gewählt, als weitere Vergleichsringe werden die Ringe II, VIII und XVI bestimmt. Die Zuordnung des Probenringes zu Ring IV ergab, daß der Probenring

um sechs Stufen im Uhrzeigersinn verdreht werden mußte, um identischen Schwärzungsverlauf zu erreichen, daher wird in Spalte IV der vorstehenden Tabelle „+ 6“ eingetragen. Im Vergleich zu Standardring VIII mußte der Probenring um drei Stufen gegen den Uhrzeigersinn verdreht werden, daher wird in der entsprechenden Rubrik der Tabelle „— 3“ notiert. Gegen Ring II wurde + 12, gegen Ring XVI — 14 als Stufendifferenz gefunden. Nunmehr müssen die Vergleichswerte aus den Spalten II, VIII und XVI auf den Bezugsring IV rückgeführt werden; dies erfolgt dadurch, daß die theoretisch nötige Anzahl von je acht Stufen, um die sich zwei aufeinanderfolgende Standardringe ja bekanntlich unterscheiden, in den einzelnen Spalten sinngemäß zu- oder abgerechnet wird, und zwar wird 8 bei Ringen links vom Bezugsring mit negativem, rechts vom Bezugsring mit positivem Vorzeichen angeschrieben. Dies trägt natürlich der Tropfenzahl Rechnung, aus der die Standardringe hergestellt wurden.

Sodann werden die Summen gebildet, aus welchen wiederum der Mittelwert berechnet wird. In diesem Beispiel ergäbe sich die Zahl + 4,25, die angibt, um wieviel Stufen der Probenring gegen den Bezugsring verdreht werden muß. Das positive Vorzeichen besagt, daß der Probenring intensiver geschwärzt ist als der Standardring. Jede Stufe entspricht der Zunahme an einwirkender Intensität um den Faktor $\sqrt[8]{2} = 1{,}0905$. Daher enthält der Probenring $1{,}0905^{4{,}25}$mal soviel Aktivität wie der aus vier Standardlösungstropfen hergestellte Bezugsring IV. Daraus ergibt sich, daß die Aktivität der unbekannten Probelösung $4 \cdot 1{,}0905^{4{,}25} = 4 \cdot 1{,}445 = 5{,}78$mal größer ist als die der Standardlösung.

Sollte bei der Ausrechnung des Mittelwertes eine negative Zahl erhalten werden, so ist einfach der nächst niedrigere Standardring als Bezugsring anzunehmen und zum negativen Mittelwert die Zahl 8 zu addieren.

Wenn eine Probelösung untersucht werden soll, die weniger Aktivität enthält als die Standardlösung, wenn also der Probenring schwächer ist als Standardring I, so wählt man immer Standardring I als Bezugsring und vergleicht außerdem noch mit den Ringen II und IV (sofern man es nicht vorzieht, einen Probenring aus mehreren Tropfen der zu untersuchenden Lösung herzustellen!). Man erhält dann natürlich als Mittelwert der Stufendifferenzen immer eine negative Zahl; da aber die Stufenzahl mathematisch gesehen ein Potenzexponent ist, kann der Wert dessenungeachtet nach den logarithmischen Rechenregeln ausgerechnet werden.

Bisher wurde nur der einfachste Fall beschrieben, nämlich daß nur ein Probetropfen angewendet wird und die Umlaufzeit der Schaltwalze die gleiche ist wie bei der Herstellung der Standardskala. Werden aber

andere Tropfenzahlen und Umlaufzeiten verwendet, so muß dies bei der Berechnung sinngemäß berücksichtigt werden.

Außerdem wurde bisher lediglich die Untersuchung einer Lösung von ^{59}Fe erwähnt. Selbstverständlich können alle jene radioaktiven Stoffe, die eine Schwärzung photographischer Emulsionen bewirken, mit dieser Methode erfaßt werden. Da die Standardskala aus unspezifischen Schwärzungen besteht, ist sie universell verwendbar; für die Untersuchung eines bestimmten aktiven Isotops muß dann nur ein Umrechnungsfaktor festgestellt werden; dies geschieht durch Herstellung eines Ringes aus einer Lösung des betreffenden Isotops von bekannter Aktivität.

Liegt ein Gemisch mehrerer aktiver, chemisch verschiedener Elemente vor, so können diese in einfacher Weise — nach Hinzufügen inaktiver Träger — unter Anwendung der Ringofentechnik voneinander getrennt und in verschiedene Ringe gewaschen werden; von den einzelnen Ringen werden dann wiederum Chronoautoradiogramme hergestellt und ausgewertet.

Alle diese Variationen erhöhen naturgemäß die Flexibilität dieser Methodik. Wir haben bisher eine Anzahl aktiver Stoffe untersucht, wie z. B. Uran, Radium, Eisen. Weitere Untersuchungen sind im Gange, über deren Ergebnisse in späteren Mitteilungen berichtet werden soll.

Zusammenfassung

Die bereits früher beschriebene Autoradiographie mit Hilfe der Ringofentechnik wurde zur semiquantitativen Bestimmung radioaktiver Substanzen ausgebaut. Die in einem Probetropfen enthaltenen aktiven Substanzen werden auf Filterpapier in einer scharf ausgebildeten Ringzone konzentriert. Das Filter mit dem „aktiven Ring" wird mit einem Röntgenfilm in einem Expositionsgerät in Kontakt gebracht, das beide unverrückbar gegeneinander preßt; im Verlauf einer schrittweisen Drehbewegung wird das Filter allmählich vom Film abgehoben. Das so erhaltene Ring-Chronoautoradiogramm zeigt nach dem Entwickeln einen Ring mit zunehmender Schwärzung. Die Expositionszeiten der einzelnen Schritte werden um gleiche prozentuelle Beträge gesteigert, die Schaltzeiten ergeben eine geometrische Reihe und das Ring-Chronoautoradiogramm ist daher ein ringförmiger Stufengraukeil. Als Anfangszeit wird etwa 10 Minuten, als Faktor der Expositionszeitzunahme $\sqrt[8]{2}$ gewählt, die Drehbewegung erfolgt in 50 Stufen.

In gleicher Weise hergestellte Ring-Chronoautoradiogramme von Ringen verschiedener Tropfenzahl einer bekannten Standardlösung dienen als Vergleich. Die Zuordnung des Probenring-Chronoautoradiogramms zu den einzelnen Standardring-Chronoautoradiogrammen erfolgt durch Verdrehen bis zur Erreichung des gleichen Schwärzungsverlaufes. Das

Rechenverfahren wird detailliert beschrieben, ebenso der Aufbau der beiden Geräte, des Expositionsgerätes und des Schaltgerätes, das die für die Drehbewegung nötigen Impulse zu den einzelnen Zeiten liefert. Die theoretischen Grundlagen und die praktischen Möglichkeiten der Methode werden in dieser ersten Mitteilung erörtert.

Summary

Autoradiography as previously described and involving the ring oven technique has now been developed into a semi-quantitative method for determining radioactive materials. The active materials contained in a test drop are concentrated on filter paper into a sharply defined ring zone. The filter paper with the "active ring" is brought into contact with an x-ray film in an exposure device, which presses them together immovably; the film is gradually raised from the film during the course of step-wise rotary motion. The resulting ring-chronoautoradiogram, after development, shows a ring with increasing blackening. The exposure times of the single steps are increased by the same percentage amounts, the switching times yield a logarithmic series and the ring-chronoautoradiogram is accordingly a ring-shaped stepped grey wedge. About 10 minutes is chosen as the starting time, and $\sqrt[3]{2}$ is used as the factor of the increase in exposure time. The rotary motion occurs in 50 stages.

Ring-chronoautoradiograms prepared in the same manner from rings of various numbers of drops of a known standard solution serve for comparison. The assignment of the sample-ring-chronoautoradiogram to the individual standard-ring-chronoautoradiograms is accomplished by rotation until the same blackening is reached. The computing process is given in detail, and likewise the construction of the two devices, the exposure apparatus and the switching device, which delivers the impulse required for the rotational movement at the individual times. The theoretical bases and the practical possibilities of the method are noted in this first communication.

Résumé

On a étendu l'autoradiographie au moyen de la technique du four annulaire, précédemment décrite, au dosage semiquantitatif de substances radioactives. On concentre les substances actives contenues dans une goutte de l'échantillon sur un papier filtre dans une petite zone annulaire. Le filtre avec «l'anneau actif» est mis au contact d'un film pour rayons X dans un appareil à exposition, qui les presse l'un contre l'autre sans bouger; dans un mouvement de rotation graduel, le filtre est détaché peu à peu du film. Le chrono-autoradiogramme annulaire ainsi obtenu montre, après développement, un anneau au noircissement accentué. On augmente les durées d'exposition de chacun des pas, pour les valeurs égales des pourcentages; les durées des interruptions forment une série logarithmique et le chrono-autoradiogramme annulaire est donc un coin annulaire avec tronçons graduellement gris. Le temps initial de l'exposition est d'environ dix minutes, le facteur d'accroissement de la durée de l'exposition est $\sqrt[3]{2}$, le mouvement de rotation a lieu en cinquante étapes.

Des chrono-autoradiogrammes annulaires préparés de façon analogue à partir d'anneaux correspondant à des nombres de gouttes variés d'une solution étalon connue, servent de comparaison. Le classement du chrono-autoradiogramme annulaire des échantillons dans les chrono-autoradiogrammes

annulaires séparés des étalons s'effectue en les faisant tourner jusqu'à ce que l'on obtienne des noircissements égaux. On décrit en détail le procédé de calcul, ainsi que l'élaboration des deux appareils, l'appareil d'exposition et l'appareil d'interruption qui donne les impulsions nécessaires au mouvement de rotation, en des temps séparés. On discute les fondements théoriques et les possibilités pratiques de la méthode dans cette première communication.

Literatur

[1] *H. Weisz* und *F. Scott*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1856.
[2] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 460.
[3] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785.
[4] *W. I. Stephen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1540.
[5] *W. Knödel* und *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 417.
[6] Vgl. *H. Lauda*, Handbuch der mikrochemischen Methoden, herausgegeben von *F. Hecht* und *M. K. Zacherl*, Bd. II. Wien: Springer-Verlag. 1955. S. 375.
[7] *E. Goldberg*, Der Aufbau des photographischen Bildes, Halle 1922 S. 2—4.

Chemisches Forschungslaboratorium der Firma Dr. Willmar Schwabe
G. m. b. H., Karlsruhe

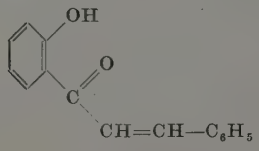
Der Nachweis von 2′-Hydroxychalconen mit Borverbindungen. I. Bortrifluorid

Von

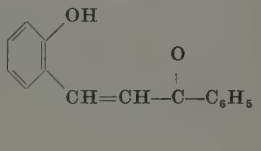
Richard Neu

(Eingegangen am 30. Juli 1960)

Für den Nachweis der 2′-Hydroxychalcone wurden Borsäure[1], Antimon(V)-chlorid[2] und Zirkonium(IV)-oxychlorid[3] außer dem ubiquitären Ammoniak vorgeschlagen. Das charakteristische Umsetzungsprodukt mit Antimon und Zirkon ist eine Komplexverbindung und ihre Bildung ist strukturabhängig. An den zwei Modellsubstanzen



I



II

haben *L. Hoerhammer* und *R. Haensel*[4] das verschiedene Verhalten zweier isomerer Chalcone gezeigt; I bildet einen Zirkoniumkomplex, II dagegen nicht.

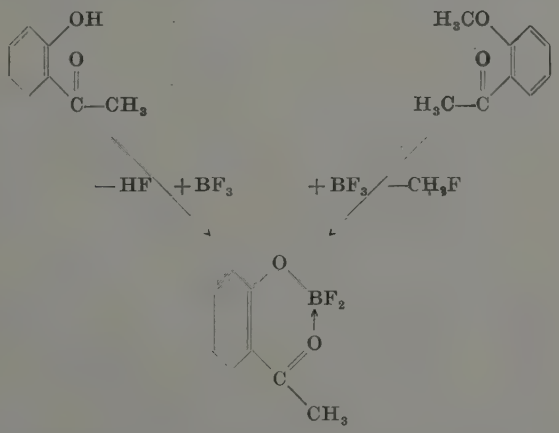
Für eine stattgefundene Komplexbildung sind die von *H. Ley*[5] aufgestellten Kriterien maßgebend: 1. Auftreten einer charakteristischen Farbe und 2. Veränderung der chemischen Eigenschaften.

Als Forderung für den papierchromatographischen Nachweis ist eine im Tageslicht intensive Farbe, die durch eine kräftige Fluoreszenz im UV-Licht ergänzt wird, zu stellen. Farbreaktionen sind bei geringen Mengen, wie sie bei der Papierchromatographie vorliegen, die Methoden der Wahl. Darüber hinaus ist aber bei einem solchen Nachweis die Aufklärung des Reaktionsvorganges anzustreben, wozu die dabei entstehende Verbindung auch präparativ darzustellen und ihre Konstitution durch Analyse sicherzustellen ist.

Der Nachweis der Chalcone mit den oben genannten Reagenzien ist möglich, aber nicht befriedigend. So werden die Chalcone mit Antimon(V)-chlorid zwar durch einen lebhaften Farbton angezeigt, der aber nicht beständig ist. Eine präparative Darstellung der Antimonkomplexe kam daher kaum in Frage.

Zwangsläufig mußten in den Rahmen unserer Untersuchungen über die Analytik der Flavone auch die Chalcone einbezogen werden.

Vor einiger Zeit hat *D. Kaestner*[6] über das Bortrifluorid in einer zusammenfassenden Übersicht berichtet und die beständigen Bordifluoridkomplexe von o-Hydroxyacetophenonen beschrieben. Bei der Darstellung der Hydroxyacetophenone aus Phenolen und Säureanhydriden mit Bortrifluorid erfolgt dann eine Abspaltung von Fluorwasserstoff, wenn der Substituent in ortho-Stellung zum vorhandenen Hydroxyl eintritt, wobei eine stabile Komplexverbindung entsteht. Die Bildung des Komplexes erfolgt bereits bei niederen Temperaturen unter Freiwerden von Fluorwasserstoff. Diese Abspaltung kann gegebenenfalls für analytische Zwecke verwendbar sein. Beim Vorliegen der o-Hydroxyacetophenone als Methyläther wird Methylfluorid abgespalten.



Über das Verhalten von Bortrifluorid zu 2'-Hydroxychalconen, den Kondensationsprodukten aus 2-Hydroxyacetophenonen und aromatischen Aldehyden, den für die Flavonsynthese notwendigen Zwischenprodukten, ist meines Wissens wenig bekannt.

Es erschien zweckmäßig, die Einwirkung von Bortrifluorid an der einfachsten Modellsubstanz, dem 2'-Hydroxychalcon, zu prüfen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse versprachen, für die Analytik der 2'-Hydroxychalcone in zweifacher Hinsicht brauchbar zu sein.

Mit der Umsetzung sollte nicht nur eine neue Farbreaktion aufgefunden und beschrieben, sondern gezeigt werden, daß das qualitative Ergebnis zu objektiven Aussagen über die auftretenden Farben anwendbar ist; anschließend sollte die präparative Seite der Umsetzung behandelt werden[7].

Neue Farb- oder Fluoreszenzreaktionen für die Papierchromatographie sind unbefriedigend, wenn ihr Farbton eindeutig beschrieben werden soll. Die durch äußere Kriterien angezeigte Umsetzung sollte auch noch durch die Darstellung der Reaktionsprodukte ergänzt werden.

Für den Nachweis der 2′-Hydroxychalcone ist zur Orientierung und auch zur Feststellung die bewährte Tüpfelprobe nach *F. Feigl*[8] die Methode der Wahl. Die Umsetzung der 2′-Hydroxychalcone, entweder im Tüpfel oder im Papierchromatogramm, erfolgte zunächst mit dem Dampf von Bortrifluorid-Diäthylätherat. Die starke, unterschiedliche Farbentwicklung läßt die Substanzen schon im Tageslicht erkennen. Bei der Fortführung der Versuche hat es sich dann als zweckmäßig erwiesen, den Diäthyläther durch einen cyklischen Äther, das Tetrahydrofuran (THF), zu ersetzen. Das Bortrifluorid-THF weist außer anderen günstigeren Eigenschaften vor allem die auf, an der Luft nicht zu rauchen[9]. Entweder wird das handelsübliche Diäthylätherat nach dem Destillieren mit THF umgesetzt oder das Bortrifluorid wird direkt in das THF eingeleitet.

Als Vergleich zu der Umsetzung mit Bortrifluorid wurde der bekannte Nachweis für 2′-Hydroxychalcone mit Antimon(V)-chlorid herangezogen. Beide Reagenzien sind gleich brauchbar, nur mit dem wesentlichen Unterschied, daß die rein subjektiv festgestellte Farbgleichheit im Fall des Antimons von Farbunbeständigkeit begleitet ist. Demgegenüber sind die mit Bortrifluorid gebildeten Farben über lange Zeit, wenigstens über eine Beobachtungszeit von 6 Monaten, beständig. Darin liegt ein großer Vorzug des Bortrifluorids gegenüber dem Antimon(V)-chlorid.

Die Sprache gibt nicht die Möglichkeiten einer einwandfreien objektiven Beschreibung eines Farbtones. Farbvorlagen, wie sie von *J. Paclt*[10] zum Vergleich vorgeschlagen wurden, können unmöglich alle Nuancen enthalten. Diese Schwierigkeiten stehen einer zweifelsfreien Beschreibung von Ergebnissen entgegen. Eine eindeutige Angabe ist besonders dann erforderlich, wenn die Farbreaktion zu differentialdiagnostischen Zwecken herangezogen werden soll, bzw. bei der von uns angestrebten Verwendung neuer Reagenzien für die Papierchromatographie zur Konstitutionsaufklärung. Dies trifft z. B. für die von *R. Neu* bei der Papierchromatographie der hydroxylierten Phenyl-benzo-γ-pyrone, ihrer Glykoside[11] und der Spaltprodukte bei der Alkalischmelze[12] verwendeten stabilen Diazoniumsalze zu. Das gilt in gleicher Weise für die von *R. Neu* zur analytischen Verwendung vorgeschlagenen Diarylborinsäureanhydride[13] und ihrer Aminoäthylester[14].

Eine grundsätzliche Bestimmung der Farbwerte durch die Absorptionsmaxima bzw. -minima, die mit authentischem Material zu erhalten sind, würde auch die Auswertung der Farbreaktionen für eine Einordnung der untersuchten Verbindungen erleichtern. Bei den Organoborverbindungen kommt aber außer den auftretenden Farben zusätzlich als weiteres Kriterium noch die Fluoreszenzfarbe hinzu, die z. B. mit hydroxylierten Phenyl-benzo-γ-pyronen direkt auftritt; sie kann auch mit ursprünglich nicht fluoreszierenden Substanzen dann erhalten werden, wenn in die keinen Elektronendonator aufweisenden Verbindungen durch geeignete Umwandlungen ein solcher eingeführt wird[15].

Bei den Bestimmungen des Absorptionsmaximums nach der Umsetzung von hydroxylierten Phenylbenzo-γ-pyronen mit Diphenylborinsäure als Komplexbildner konnten im Vergleich mit anderen Komplexbildnern interessante Gesetzmäßigkeiten gefunden werden[16]. Inwieweit hier ein Zusammenhang zwischen Chalconen und anderen Komplexbildern besteht, werden die weiteren Untersuchungen ergeben.

Die Beständigkeit der Reaktionsprodukte — und das trifft sowohl für die 2′-Hydroxychalcone als auch für andere Substanzen zu — gibt eine Möglichkeit, die auftretende Farbe zu bestimmen und festzulegen. Von einer Charakterisierung auf objektivem Wege ist meines Wissens bisher in der Papierchromatographie noch niemals Gebrauch gemacht worden. Die für den papierchromatographischen Nachweis eine wesentliche Voraussetzung bildenden Farbtöne, deren Wiedergabe subjektiv und daher unbefriedigend ist, konnten von diesem Mangel befreit werden.

Das Ziel der Farbmessung ist die Feststellung der bei den Nachweisen auftretenden Farbwerte. Diese werden durch drei Zahlen eindeutig festgelegt. Die Farbwerte werden mit X, Y und Z bezeichnet, die dem 1931 international vereinbarten CIE-System (Commission Internationale de l'Eclairage) entnommen sind. Das in DIN 5033 festgelegte Norm-Valenz-System entspricht dem CIE-System. Dies soll über die Voraussetzungen der Methode genügen; für eingehendere Auskünfte wird auf die Literatur verwiesen[17].

Die Durchführung der Messung ist an ein geeignetes Gerät gebunden. Für die hier mitgeteilten Ergebnisse wurde das elektrische Remissionsphotometer „ELREPHO" der Firma C. Zeiss, Oberkochen, Württ., verwendet.

Die Messungen und ihre Auswertung wurden von Herrn Dr. *Müller-Gerbes*, Gastlaboratorium der Firma C. Zeiss, Oberkochen, Württ., durchgeführt, wofür sich der Verfasser zu Dank verpflichtet weiß.

Er hat ferner seiner bewährten Mitarbeiterin Frl. *Gerlinde Kaercher* für sorgfältige Arbeit bei der Darstellung der Chalcone und ihrer Koordinierungsverbindungen zu danken.

Beschreibung der Versuche

Bortrifluorid-Tetrahydrofuran

Das vorher im Vakuum destillierte Bortrifluorid-Ätherat wird aus einem Tropftrichter in dem Maße mit THF versetzt, wie der Äthyläther abdestilliert. Die dargestellten Chalcone[18] wurden durch Polyamidsäulen abgetrennt, nach dem Waschen mit 30%igem Methanol-Wasser mit Methanol eluiert und bis zum konstanten Fp. umkristallisiert, wobei meistens der Fp. des Chalcons nicht verändert wurde[19].

Filterpapier S. & S. 1574, 55 mm Durchmesser, wurde mit den folgenden sieben in Äthanol gelösten Chalconen getränkt und den Dämpfen von Bortrifluorid-Ätherat ausgesetzt, bis das Maximum der Färbung erreicht war. Die gefärbten Papiere wurden dann mit dem elektrischen Remissionsphotometer „ELREPHO" der Firma C. Zeiss gemessen. Die Ergebnisse sind nachstehend wiedergegeben.

Tabelle 1

Chalcon	X	Y	Z
2′-Hydroxy-5′-methyl-	0,389	0,382	76,7
2′-Hydroxy-5′-methyl-3,4-dimethoxy-	0,530	0,358	25,3
2′-Hydroxy-5′-methyl-4-methoxy-	0,437	0,361	50,3
2′-Hydroxy-5′-methyl-3,4-methylendioxy-	0,457	0,333	32,6
2′-Hydroxy-5′-methyl-3-methoxy-4-hydroxy-	0,434	0,344	33,4
Hesperidin-methyl-	0,466	0,406	55,3
Naringin-[20]	0,537	0,414	42,9

Die Werte X und Y sind die Farbwertanteile, sie geben den Farbort im Farbdreieck an; aus dem Farbort sind Farbton und Sättigung zu erkennen. Der Farbwert Z ist ein Maß für die „Helligkeit" der Färbung.

Aus den vorstehend angeführten Zahlenwerten und der Substitution der untersuchten Chalcone ergibt sich folgendes:

Die hellste Farbe gibt das Chalcon, dessen Phenylrest nicht substituiert ist. In den anderen Proben ist der Benzolring nacheinander in 3- und 4-Stellung durch Hydroxylgruppen substituiert und diese ein- oder zweimal verätherт. Die Substitution „-3-methoxy-4-hydroxy-" wirkt sich gegenüber der Substitution „-3,4-methylendioxy-" durch eine etwas größere Helligkeit aus. Die Substitution „-3,4-dimethoxy-" gibt im Vergleich zu „-3-methoxy-4-hydroxy-" den dunkleren Farbton. Die methoxylierte Hydroxylgruppe in 4-Stellung liegt hinsichtlich des Farbtones in der Mitte aller untersuchten Proben. Der Verschluß der zwei Hydroxylgruppen in 3- und 4-Stellung durch zwei Methylreste führt zu einem gesättigteren und dunkleren Farbton, als der Ersatz dieser beiden Wasserstoffatome durch eine Methylengruppe.

Einen guten Vergleich, der die Brauchbarkeit der Zahlenangaben illustriert, bieten Naringinchalcon und Hesperitin-methyl-chalcon.

Die Aussagen sollen natürlich nur für die untersuchte Reihe gültig sein. Der Einfluß der Substitution läßt sich aus den angegebenen Hellbezugswerten erkennen.

Zusammenfassung

2′-Hydroxychalcone und Bortrifluorid-Diäthylätherat reagieren sowohl bei der Tüpfelprobe als auch im Papierchromatogramm unter Bildung stabiler Koordinationsverbindungen: diese sind chemisch Difluorborsäureester. Die Umsetzung hat stark bathochromen Effekt.

Im Gegensatz zu dem anderen für 2′-Hydroxychalcone vorgeschlagenen Reagens, dem Antimon(V)-chlorid, sind die mit Bortrifluorid entstandenen Reaktionsprodukte an der Luft stabil und verlieren ihre Farbe nicht.

Zum ersten Mal werden die entstehenden Farben objektiv charakterisiert. Die bisher einer Charakterisierung des Farbtones anhaftenden subjektiven Fehler werden dadurch vermieden. Farbreaktionen, die häufig als nicht spezifisch und nur als bedingt wissenschaftlich verwertbar angesehen werden, erhalten dadurch dieselbe Beweiskraft wie jede andere Methode, bei der gemessen oder gewogen wird.

An einer Anzahl von Umsetzungsprodukten, die aus 2′-Hydroxychalconen einer homologen Reihe und Bortrifluorid-Diäthylätherat entstehen, wurden die Farbwertanteile, das heißt die Lage des Farbortes im Farbdreieck und die Helligkeit, zahlenmäßig festgelegt. Voneinander bisher als verschiedenfarbig beschriebene Farbtöne wurden objektiv gemessen und damit die Unterschiede bestätigt. Zum ersten Mal wird dadurch eine Farbreaktion für differentialdiagnostische Zwecke objektiv auswertbar.

Summary

2′-hydroxychalcones and boron trifluoride diethyl etherate react not only in the spot test but also in the paper chromatogram with formation of stable coordination compounds. These compounds are difluoro boron esters. The reaction has marked bathochromic effect.

In contrast to the other reagent suggested for 2′-hydroxychalcones, namely antimony(V) chloride, the reaction products obtained with boron trifluoride are stable in the air and do not lose their color.

For the first time, the resulting colors have been characterized objectively. The subjective errors attached hitherto to a characterization of the color tone are therefore avoided. Color reactions, which often are viewed as non-specific and of limited value for scientific purposes, thus obtain the same authority as every other method, in which measurements and weights are involved as fundamental values.

A number of reaction products, obtained from 2′-hydroxychalcones of an homologous series and boron trifluoride-diethyl etherate, were studied with regard to the portions responsible for the color value, i. e. the position

of the color site in the color triangle was established and the brightness were determined quantitatively. Certain color tones, which hitherto have been described as being of different colors, were measured objectively and the differences established in this way. A color reaction was thus for the first time made objectively assessable for differential-diagnostic purposes.

Résumé

L'hydroxy-2′ chalcone et le diéthyléthérate de trifluorure de bore réagissent aussi bien avec les essais à la touche que sur le chromatogramme sur papier avec formation de composés de coordination stables qui sont d'esters bifluorés de l'acide borique. La transformation présente un fort effet bathochrome.

Par opposition à d'autres réactifs, comme le chlorure d'antimoine-V, préconisés pour les hydroxy-2′ chalcones, les produits de la réaction formés par le trifluorure de bore sont stables à l'air et ne perdent pas leur couleur.

Pour la première fois, on caractérise objectivement les couleurs formées. On évite ainsi les erreurs subjectives inhérentes jusqu'ici à une évaluation de la couleur. Les réactions colorées, que l'on considère fréquemment comme non spécifiques et seulement comme d'une valeur scientifique limitée, conservent ainsi la même force d'argumentation que les autres méthodes, de pesée ou de mesure.

Sur un certain nombre de produits de transposition qui se forment à partir du diéthyléthérate de trifluorure de bore et d'une série homologue de l'hydroxy-2′ chalcone, on a fixé numériquement, d'une façon sûre, les parties colorées, c'est-à-dire les positions de la couleur sur le triangle des couleurs et la clarté. On a mesuré objectivement des nuances de couleurs décrites jusqu'ici séparément comme de couleurs différentes et établi ainsi les différences. Pour la première fois, une réaction colorée peut être exploitée objectivement dans des buts d'identification différentielle.

Literatur

[1] *C. W. Wilson*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2303 (1939); *M. L. Wolfrom J. E. Mahan, P. W. Morgan* und *G. F. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1248 (1941); *K. Tauboeck*, Naturwiss. **30**, 439 (1942); *L. Hoerhammer, R. Haensel* und *F. Strasser*, Arch. Pharmaz. **285/57**, 286 (1952); *L. Hoerhammer* und *R. Haensel*, Arch. Pharmaz. **286/58**, 448 (1953).

[2] *G. B. Marini-Bettolo* und *A. Ballio*, Gaz. chim. ital. **76**, 410 (1946).

[3] *L. Hoerhammer* und *R. Haensel*, Arch. Pharmaz. **286/58**, 153, 425 (1953); *L. Hoerhammer* und *K. H. Mueller*, Arch. Pharmaz. **287/59**, 310 (1954).

[4] *L. Hoerhammer* und *R. Haensel*, Arch. Pharmaz. **285/57**, 438 (1952).

[5] *H. Ley*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 354 (1909).

[6] *E. Kaestner*, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Berlin: Verl. Chemie. 1943. S. 413.

[7] *R. Neu*, Arch. Pharmaz., im Druck.

[8] *F. Feigl*, Spot Tests, in Organic Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1956.

[9] *H. C. Brown* und *R. M. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2557 (1942).

[10] *J. Paclt*, Farbenbestimmung in der Biologie. Jena: Fischer. 1958.

[11] *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **151**, 321 (1956); **153**, 183 (1956); Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 196.

[12] *R. Neu*, Naturwiss. **44**, 10 (1957); Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 266.

[13] *R. Neu*, Chem. Ber. **87**, 802 (1954); **88**, 1761 (1954); Chemist Analyst **47**, 106 (1958).
[14] *R. Neu*, Naturwiss. **44**, 181 (1957).
[15] *R. Neu*, Chem. Ber., im Druck.
[16] Unveröffentlicht.
[17] *W. Schultze*, Farbenlehre und Farbenmessung. Berlin: Springer-Verlag. 1957; Deutsches Normblatt DIN 5033, 1954; *H. J. Hoefert*, XYZ im Reich der Farben, Zeiss-Werkzeitschrift Nr. 24, 37; Grundlage der Farbmessung. Druckschrift 50-669, *C. Zeiss*, Oberkochen, Württ., dort auch weitere Literatur.
[18] *R. Neu*, Arch. Pharmaz., im Druck.
[19] *R. Neu*, Nature **182**, 660 (1958); Arch. Pharmaz. **293/65**, 169 (1960).
[20] *M. Shimokoriyama*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4199 (1957).

Science Department, Victoria Institute, Worcester

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. Part XVIII*. The Removal of Thiosulfate Ion

By

W. F. Jones

(Received August 1, 1960)

When thiosulphate is present in qualitative analysis, the addition of dilute hydrochloric acid not only causes the precipitation of sulphur, but also the decomposition of complex ions which are formed in the presence of some salts, and the consequent precipitation of a number of cations as sulphide or chloride. In addition, sulphate ion may be formed and hence insoluble sulphates may be precipitated. Although most text-books acknowledge that thiosulphate is an interfering anion, none has been found which describes how it should be eliminated.

Complex ion formation is confined to metals of the Silver and Copper-Tin groups, e. g. $[Cu_2(S_2O_3)_2]^{2-}$ and $[Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-}$ [1]. These complex ions are formed in varying amounts and show different degrees of stability. Some decompose on standing or on warming. Thus the sulphides of silver (brown), copper (black)** and arsenic (yellow) appear, and if mercury(II) is present, mercurous chloride with some sulphide is precipitated. On boiling, the complex ion is destroyed in all cases[2], leaving a residue of either those sulphides which are insoluble in boiling 4 *N* hydrochloric acid (copper and arsenic sulphides), or insoluble chlorides [those of silver, lead or mercury(I)].

Since the subsequent detection of these ions of the Silver and Copper-Tin groups is impaired, thiosulphate is removed before starting the analysis for cations, and the residue thus formed is examined for those cations which have been precipitated.

---

* Part XVII, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 88.

** Red cuprous oxide may often form at first. It dissolves on boiling, leaving only black sulphide.

Procedure

The mixture is boiled with 4 *N* hydrochloric acid* and centrifuged. The *residue* will contain sulphur and may contain the following: AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, CuS or Cu_2S, As_2S_3, $BaSO_4$. Lead chloride is extracted with boiling water, and copper and arsenic sulphides by boiling with 4 *N* nitric acid. Silver chloride is then removed by the addition of ammonia solution and mercurous chloride with boiling *aqua regia*. The residue is then examined for barium sulphate or other insoluble substances.

Residue			Solution
Wash. Boil with 1 ml of water. Centrifuge			Dilute to 1 ml. Centrifuge
Residue		Solution	Residue: Examine for silver and lead Solution: Examine for calcium and other groups
Add 1 ml of 4 *N* nitric acid. Boil. Centrifuge		Test for lead	
Residue		Solution	
Wash. Add 1 ml of 4 *N* ammonia and warm. Centrifuge		Divide into two portions. Test for 1. copper, 2. arsenic	
Residue	Solution		
Wash. Dissolve in 4 drops of *aqua regia*. Test for mercury	Test for silver		

The above-mentioned cations will also still be present in the *solution* and will again precipitate from their respective groups. The solution is first diluted, upon which the chlorides of silver and lead are precipitated since these are appreciably soluble in 4 *N* hydrochloric acid. [It is found that mixtures of mercury(I) and thiosulphate are incompatible even if anhydrous thiosulphate is used. The detection of mercury(I) is therefore not included.] After these have been removed by centrifuging, the solution is then subjected to further cation analysis.

* The use of 4 *N* hydrochloric acid is preferred to that of concentrated acid because: (a) there is a cleaner separation of sulphur on centrifuging, and (b) less oxidation of thiosulphate or sulphide to sulphate, by oxidising anions, occurs. In the presence of nitrate ion and concentrated acid, barium may be completely precipitated as barium sulphate; calcium and strontium are only partially precipitated.

In 4 *N* acid approximately only 50% precipitation of the barium as barium sulphate occurs and calcium and strontium remain in solution.

Experimental

Add 5 drops 4 *N* hydrochloric acid to a 10-mg sample in a centrifuge tube. Set aside for 1 minute; then boil for 15 seconds. Centrifuge.

Summary

A method of destruction of thiosulphate ion at the beginning of the systematic cation analysis is given, and a scheme devised for the treatment of the residue which is thus formed.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Zerstörung von Thiosulfationen vor Beginn des Analysenganges für Kationen und ein Arbeitsschema für die weitere Behandlung des dabei erhaltenen Rückstandes werden angegeben.

Résumé

On donne une méthode de destruction de l'ion thiosulfate, au début de l'analyse systématique des cations et l'on met au point un procédé de traitement du résidu ainsi formé.

References

[1] *F. P. Treadwell* and *W. T. Hall*, Analytical Chemistry, Vol. 1. Qualitative Analysis, 9th English Edn., p. 412.

[2] *J. T. Norton*, Z. anorg. Chem. 28, 223 (1901).

From the Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Osaka, Japan

A Co-precipitation and Spectrophotometric Determination of Micro-Quantities of Iron in Japanese Brewing Water and Liquor*

By

Kiyoteru Otozai and **Kunihiko Mizumoto****

With 2 Figures

(Received August 4, 1960)

In brewing the Japanese liquor, "Saké", which is the most alcohol-rich among non-distilled liquors in the world, it has long been believed that iron content causes the delicate qualities of the liquor to deteriorate. In order to investigate the relations between the iron content and the liquor qualities, and to follow the course of iron contamination, it is necessary to establish procedures for the determination of micro-quantities of iron in the materials used in the brewing industries. We have investigated the co-precipitation and spectrophotometric determination of a small amount of iron in the brewing water "Miya mizu" and the "Saké" produced from it.

I. Brewing water

Miya mizu water has been continually used for more than ten decades in the Nada brewing area. It is underground water welling from the layers 4–5 meters down in an area of 500 square meters near Sekizai, Nishinomiya, Hyōgo, Japan. The inorganic components of the water have been given by *S. Kano*[1] as shown in Table I, which indicates its iron-poor and phosphorus-rich character.

As co-precipitation collectors of iron in natural water, *H. Kruse*[2] and *H. Nishida*[3] have employed calcium carbonate and strontium carbonate respectively. *N. W. Rakestraw* et al.[4] used the magnesium

* Work done under the auspices of the Nadagogō Brewing Guild.

** Present adress: Yamamura Brewing Institute, Uozaki, Higashinada, Kōbé, Japan.

compounds already present in samples of sea water, and *H. N. Stokes* et al.[5] manganese dioxide and cadmium sulphide when investigating various reagents. For our purpose the method of *Stokes* et al. was examined, and *o*-phenanthroline[6,7] was employed as a colorimetric reagent for iron.

Table I. Inorganic components of a "Miya mizu" water after *S. Kano*[1] (ppm)

Si	11.7	Mg	5.6	P	2.57
Fe	0.003	Mn	0.006	Cl	29.7
Al	0.30	K	22.9	SO_3	23.5
Ca	38.1	Na	30.1	Residue	280

Reagents and Standard Solutions

Reagents were freed from iron very carefully. The original reagents used are all special grade, Japanese Industrial Standard (JIS).

Water: Re-distilled in a Terex distilling apparatus.

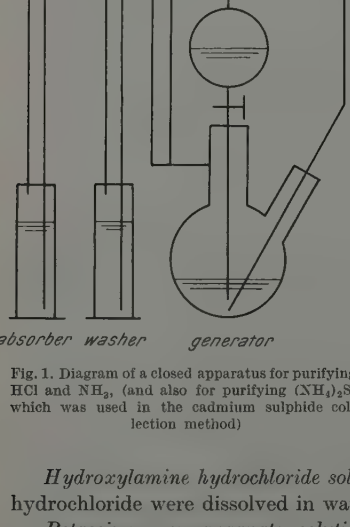


Fig. 1. Diagram of a closed apparatus for purifying HCl and NH_3, (and also for purifying $(NH_4)_2S$, which was used in the cadmium sulphide collection method)

Hydrochloric acid (6 *N*): To prevent the flow-back of liquid and contamination by dusts, a special apparatus for the purification of hygroscopic gases was constructed from Terex and polyethylene pipes as shown in Fig. 1. Conc. sulphuric acid was dropped into conc. hydrochloric acid (~ 0.1 ppm Fe); the hydrogen chloride gas evolved was successively washed by and absorbed in water, and the acid was adjusted to 6 *N* using density measurements.

Ammonia (6 *N*): Conc. ammonia (~ 0.02 ppm Fe) was dropped into conc. sodium hydroxide in the purification apparatus; the ammonia gas evolved was successively washed by and absorbed in water, and then adjusted to 6 *N* using density measurements.

Hydroxylamine hydrochloride solution (10%): Ten g of hydroxylamine hydrochloride were dissolved in water to make 100 ml.

Potassium permanganate solution (1%): One g of potassium permanganate was dissolved in water and boiled. A small amount of 6 *N*

ammonia and a few drops of 10% hydroxylamine hydrochloride were added with stirring. After several hours the manganese dioxide, which collects iron, was filtered off on a glass filter. The filtrate was rendered slightly acidic with 6 *N* hydrochloric acid and finally diluted with water to 100 ml.

Sodium acetate solution (2 *M*): Two hundred and seventy g of sodium acetate trihydrate (~ 1 ppm Fe) were dissolved in ca. 800 ml of warm water, and 2 ml of 1% potassium permanganate was added, followed by 10% hydroxylamine hydrochloride added dropwise at 60° C with stiring until the reddish color of the permanganate ion disappeared. After cooling, the precipitate of manganese dioxide was filtered off on a glass filter and the solution was diluted with water to 1,000 ml.

Ammonium sulphate solution (20%): One hundred g of ammonium sulphate (~ 0.3 ppm Fe) were dissolved in ca. 400 ml of warm water, and made slightly alkaline with 6 *N* ammonia. The iron impurity was removed as in the case of sodium acetate, and the solution was diluted with water to 500 ml.

o-Phenanthroline solution (0.25%): One g of *o*-phenanthroline was dissolved in warm water, and after cooling, the solution was diluted with water to 400 ml.

Permanent iron standard solution (200 ppm Fe): 1.727 g of iron alum was dissolved in water, 5 ml of conc. sulphuric acid were added to depress hydrolysis, and the solution was diluted with water to 1,000 ml. Solutions (20 ppm Fe) for actual determinations were prepared by 10-fold dilution of this permanent standard.

Apparatus and Equipment

All glass apparatus used was made of Terex, and was washed thoroughly with pure water before use. In order to avoid contamination by iron in the course of filtration, centrifugation was employed for the separation of precipitates. Absorbances were measured with a Beckman DU spectrophotometer, and the p_H of solutions was measured with a Tōa-denpa HM 5 glass electrode p_H-meter.

Collection of Iron

Methods for collecting iron with manganese dioxide from water containing less than 0.01 ppm Fe were examined, and the following procedure was established as the most appropriate:

To 500 ml of a sample water in a 1000-ml beaker, 2 ml of 6 *N* hydrochloric acid and 2 ml of 1% potassium permanganate solution are added and the whole is boiled in order to destroy organic compounds. The hot solution is made slightly alkaline with 6 *N* ammonia, and 10% hydroxylamine hydrochloride solution is added until the reddish colour of per-

manganate ion disappears and a dark brown colour appears. After several hours the bulk of the supernatant liquid is decanted, and the manganese dioxide precipitate is centrifuged and washed with dilute ammonia in the centrifuge tube.

When the solution is acidic or hydroxylamine hydrochloride is in excess the precipitate does not settle. If the sample water is very pure, precipitate formation is extremely slow, but 5 ml of 20% ammonium sulphate solution accelerates it.

Another method for collecting iron, by *Stokes* et al., in which cadmium sulphide is formed from cadmium chloride and ammonium sulphide, was also examined. But cadmium was found to interfere with the development of the iron colour with *o*-phenanthroline.

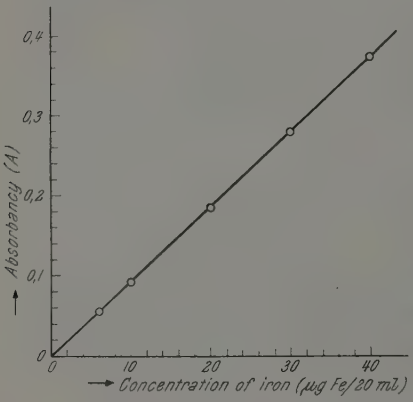


Fig. 2. Calibration curve

Colour Development, and Measurement of Absorbance

For reduction of iron(III) to iron(II) hydroxylamine hydrochloride was preferred to hydroquinone and sulphites because it was already in use for the reduction of permanganate to manganese dioxide.

Sodium acetate-hydrochloric acid system was employed as a buffer solution. The time necessary for coloration is shorter even if 500 ppm of manganese are present, and variation of p_H does not affect the coloration in the p_H-range 3.5–5.0. An ammonium citrate-hydrochloric acid system was abandoned, because in this buffer the absorbance does not reach a constant value at 20° C even after 5 hours in the presence of 500 ppm manganese. In addition it is difficult to free citrate from iron.

The procedures for colour development and measurement of the absorbance were as follows:

An iron sample (1–40 μg Fe) co-precipitated with manganese dioxide (Mn $<$ 10 mg) is dissolved in 1 ml of 6 *N* hydrochloric acid and 1 ml of 10% hydroxylamine hydrochloride, and transfered to a 20-ml measuring flask, using less than 10 ml of water. Four ml of 2 *M* sodium acetate solution, and 1 ml of 0.25% *o*-phenanthroline solution are successively added, and then water is added to the mark and the solution is thoroughly

mixed (p_H must be 4–5). After one hour at room temperature the absorbancy, A (the difference between the absorbances of solution and solvent), at 510 nm is measured in a 1-cm cell.

Calibration Curve

The calibration curve in Fig. 2 was obtained in this way using standards prepared from 0–2.0 ml of 20 ppm Fe standard, substracting the water blank. The curve was used in determinations both on brewing water and on liquor. In the former case the iron content in the sample is too small, and the curve between 0 and 6 μg Fe/20 ml must be used. Since the volumetric errors in the preparation of the standard solutions are likely to be large in the lower concentrations, the experimental points in this region were omitted, and reliance was placed on the straightness of the calibration curve and its passage through the origin. The spectrophotometer can be read to 0.001 of absorbance, corresponding on the calibration curve to 0.1 μg Fe in 20 ml of the spectrophotometric sample, or 0.1 μg Fe in 500 ml of the original sample water (0.0002 ppm Fe).

Reproducibility and Recovery Tests

Results of the reproducibility tests and addition-recovery tests of the method on samples of Miya mizu water are shown in Tables II and III respectively. The error of the method would appear to be approximately

Table II. Reproducibility test of the method with the sample of a "Miya mizu" water

No.	Fe (μg/500 ml)			
	found	blank	net	
1	1.3	0.8	0.5	Mean... 0.5 ± 0.1
2	1.3	0.8	0.5	
3	1.2	0.8	0.4	

Table III. Addition-recovery test of the method with the sample of a "Miya mizu" water

No.	Fe (μg/500 ml)			error %
	added	found	recoveed	
1	0	0.4	—	—
	1.0	1.4	1.0	0
	2.0	2.5	2.1	+ 5
2	0	0.2	—	—
	1.0	1.4	1.2	+ 20
	2.0	2.6	2.4	+ 20

equal to the reading limitation, i. e., 0.1 μg Fe in 500 ml or 0.0002 ppm Fe, relatively about 20% in the case of sample water of such very low iron content.

II. Determination of Iron in Various Well Waters

Results of the determination of iron in various well waters used by the brewing industries are shown in Table IV. Samples 5 and 6 are used in brewing at present, and contain a surprisingly small amount of iron as a natural water. Since the error of the method is about 0.0002 ppm Fe at lower concentrations, sample 6 may be evaluated as no iron within the experimental error.

Table IV. Determination of iron in various well waters used by the brewing industries (ppm Fe)

Exper. No.	Sample No.						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0.0838	0.0438	0.0018	0.0024	0.0008	0	0.0038
2	0.0832	0.0418	0.0016	0.0026	0.0004	0.0002	0.0040
3	0.0848	0.0432					
4	0.0850						
Mean	0.0842	0.0429	0.0017	0.0025	0.0006	0.0001	0.0039
Well	Uozaki area				Nishinomiya area ("Miya mizu" water)		
Sampling	Through a long iron pipe		Directly from well				
Used as	Miscellaneous water	Boiler water	Miscellaneous water		Brewing water		Miscellaneous water

(Samples 1 and 3 are the water from the same well.)

Saké

In the brewed liquors beer and wine, iron has been determined by direct photometry without preliminary concentration of iron by collectors[8,9]. In Saké, however, which contains a relatively small quantity of iron and a large quantity of other interfering constituents, good results would not be expected by direct photometric determination. So that an ashing-collection-spectrophotometric determination was examined in the light of the informations obtained in Part I.

Reagents, Standard Solutions, Apparatus and Equipments

Apart from those used in Part I these are as follows:
Conc. nitric acid: Distilled.

Sulphuric acid (6 *N*): Conc. sulphuric acid was not further purified.
Ashing apparatus: A Kjeldahl flask of Terex.

Ashing

The optimum procedure for wet ashing by a sulphuric–nitric acid mixture was established as follows:

Fifty ml of Saké are heated in a Kjeldahl flask and the bulk of the volatile matter is driven off. After cooling, 5 ml of conc. nitric acid are added and the mixture is again heated. When a part of the liquid becomes blackish, and brown nitrogen dioxide gas is evolved, heating is stopped. After cooling, 10 ml of 6 *N* sulphuric acid and 25 ml of conc. nitric acid are added and the mixture is again heated. When the liquid becomes brownish and white fumes of sulphur trioxide are evolved, heating is stopped. After cooling, the inner wall of the flask is washed with water. Depending on the degree of decomposition, 1–5 ml of conc. nitric acid are added, and the mixture is again heated. When the mixture of fumes of nitrogen dioxide and sulphur trioxide begins to be evolved, heating is stopped. The cycle—cooling, addition of 0.2 ml of conc. nitric acid, heating, ceasing heating when the white fumes of sulphur trioxide are evolved—are repeated until the liquid becomes clear and colourless. Finally the liquid is heated fairly strongly to drive off the bulk of the nitric acid, is cooled, transfered to a beaker using 500 ml of water, and neutralized with 6 *N* ammonia.

If a large single amount of sulphuric acid is used, bumping will occur. Perchloric acid was not employed because of difficulty in purification. Dry ashing was not employed, since the iron content would be transformed to insoluble iron oxide.

The collection of iron, colour development, measurement of absorbance, and preparation of calibration curve are all the same as in Part I.

Effect of Pyrophosphate

Since it has been reported that pyrophosphate interferes in the collection of iron with manganese dioxide[5] and the development of the

Table V. Effect of pyrophosphate on the method with a sample of Saké

No.	Volume of sample taken (ml)	$Na_4P_2O_7$ added (mg)	Iron found (μg)
1	50.0	—	12.3
2	50.0	—	12.3
3	50.0	50.0	12.3
4	50.0	50.0	12.3

o-phenanthroline colour[10], the effect of sodium pyrophosphate on this method was examined. None was found as is shown in Table V. In experiments 3 and 4 the added phosphorus corresponds to 116 ppm; usually 10–20 ppm of phosphorus is found in Saké.

Reproducibility and Recovery Tests

Results of reproducibility tests and addition-recovery tests in a sample of Saké are shown in Tables VI, VII and VIII. The error of the method is about 0.0005 ppm Fe, which corresponds to 0.25 μg Fe in 50 ml and to 2% relatively.

Table VI. Reproducibility test of the method with a sample of Saké

No.	Fe (μg/50 ml) found	blank	net	
1	14.8	2.6	12.2	Mean 12.3 ± 0.1
2	14.7	2.3	12.4	

Table VII. Reproducibility test of the method with a sample of Saké, varying the volume of the sample taken

No.	Volume of sample taken (ml)	Iron found (μg)	Concentration of iron in sample (ppm)	
1	25.0	6.7	0.268	Mean . . 0.263 ± 0.005
2	50.0	13.0	0.260	
3	75.0	19.6	0.261	
4	100.0	26.2	0.262	

Table VIII. Addition-recovery test of the method with a sample of Saké

No.	Fe (μg/50 ml) added	found	recovered	error (%)
1	0	13.0	—	—
2	10.0	23.2	10.2	+ 2
3	10.0	23.2	10.2	+ 2

We wish to thank Dr. *Shouzou Fukushima* for helping us in many respects.

Summary

Co-precipitation and spectrophotometric determination of micro-quantities of iron in the Japanese brewing water, "Miya mizu", and in the Japanese liquor, "Saké", have been investigated. Iron was collected from brewing water by co-precipitation with manganese dioxide, and was then determined spectrophotometrically with *o*-phenanthroline. The error of the method was about 0.1 μg Fe in 500 ml, or 0.0002 ppm Fe, which corresponds to a relative error of about 20%. The brewing water "Miya mizu" investigated contains a very small quantity of iron, e. g., from 0.0001 to 0.0006 $\pm$ 0.0002 ppm of iron. Samples of "Saké" were ashed with sulphuric and nitric acids, and the procedure as for brewing water was followed. Pyrophosphate had no effect. The error in this case was about 0.005 ppm Fe, which corresponds to 0.25 μg Fe in 50 ml or to a relative error of 2%. "Saké" contains, for example, 0.263 $\pm$ 0.005 ppm of iron.

Zusammenfassung

Die Mitfällung und spektrophotometrische Bestimmung von Mikromengen Eisen in dem japanischen Brauereiwasser „Miya mizu" und in dem japanischen Reisbier „Saké" wurde untersucht. Das Eisen wurde durch Mitfällung mit Mangandioxyd aus „Miya mizu" angereichert und dann mit o-Phenanthrolin spektrophotometrisch bestimmt. Der Fehler dieses Verfahrens betrug etwa 0,1 μg Fe für 500 ml bzw. 0,0002 ppm. Dies entspricht einer relativen Abweichung von etwa 20%. Das untersuchte „Miya mizu" enthält nur sehr kleine Eisenmengen in der Größenordnung von 0,0001 bis 0,0006 $\pm$ 0,0002 ppm. Die „Saké"-Proben wurden mit Schwefelsäure und Salpetersäure verascht und weiter in gleicher Weise aufgearbeitet. Die Anwesenheit von Pyrophosphat hatte keinen störenden Einfluß auf das Verfahren. Der Fehler betrug in diesem Fall etwa 0,005 ppm Fe; dies entspricht 0,25 μg Fe in 50 ml bzw. einer relativen Abweichung von 2%. „Saké" enthält beispielsweise 0,263 $\pm$ 0,005 ppm Fe.

Résumé

On a étudié le dosage par co-précipitation et par spectrophotométrie de microquantités de fer dans l'eau de brasserie japonaise «Miya mizu» et dans la liqueur japonaise «Saké». On a recueilli le fer de l'eau de brasserie par co-précipitation avec le bi-oxyde de manganèse et on l'a dosé par spectrophotométrie avec l'*o*-phénanthroline. L'erreur de la méthode est d'environ 0,1 μg Fe pour 500 ml, soit 0,0002 p. p. m. Fe, ce qui correspond à une erreur relative d'environ 20%. L'eau de brasserie «Miya mizu» étudiée contient une très petite quantité de fer, environ 0,0001 à 0,0006 $\pm$ 0,0002 p. p. m. de fer. On a fait les cendres sulfuriques et nitriques avec les échantillons de «Saké» et l'on a ensuite suivi le même processus que pour l'eau de brasserie. Les pyrophosphates étaient sans effet. Dans ce cas, l'erreur était d'environ 0,005 p. p. m. de fer, ce qui correspond à 0,25 μg Fe dans 50 ml, soit une erreur relative de 2%. Le «Saké» contient par exemple 0,263 $\pm$ 0,005 p. p. m. de fer.

Literature

[1] *S. Kano*, J. Agric. Chem. Soc. Japan **27**, 881 (1953).
[2] *H. Kruse*, Gas- u. Wasserfach **90**, 109 (1949); Chem. Abstr. **43**, 5139b (1949).
[3] *H. Nishida*, Japan Analyst **3**, 250 (1954).
[4] *N. W. Rakestraw*, *H. E. Mahncke*, and *E. F. Beach*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 136 (1936).
[5] *H. N. Stokes* and *J. R. Cain*, J. Amer. Chem. Soc. **29**, 409 (1907).
[6] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, 2nd Ed. New York: Interscience. 1953. p. 362.
[7] *O. D. Snell* and *C. T. Snell*, Colorimetric Methods of Analysis, 3rd Ed., Vol. 2. Princeton: Van Nostrand. 1957. p. 279.
[8] *L. Deibner* and *H. Bouzigues*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 501.
[9] *B. H. Nissen*, Amer. Soc. Brewing Chem., Proc. **11**, 32 (1946).
[10] *S. H. Jackson*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 302 (1938).

Aus dem Forschungsinstitut für die Nachrichtentechnische Industrie (HIKI), Tungsram, Budapest/Ujpest

Die kolorimetrische Bestimmung von Siliciumspuren in Molybdän und Molybdänverbindungen

Von

K. Fukker und A. J. Hegedüs

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 12. September 1960)

Es gibt in der Literatur keine Vorschrift für die Bestimmung von Si-Spuren in elementarem Molybdän und seinen Verbindungen. Wir geben daher kurz das bei uns zu diesem Zweck seit Jahren mit Erfolg benutzte Verfahren an. Es handelt sich dabei prinzipiell um die von *Millner* und *Neugebauer*[1] zur Bestimmung von Si-Spuren in Wolfram und seinen Verbindungen ausgearbeitete Methode. Sie beruht auf der Blaufärbung der Dodekamolybdokieselsäure durch Reduktion mittels Benzidin, das als Reduktionsmittel bereits früher von *Feigl* und *Krumholz*[2] zum qualitativen Nachweis des Siliciums und von *Vasenko*[3] bzw. *Michaltschitschin*[4] zur quantitativen Bestimmung des Siliciums bzw. Phosphors benutzt wurde.

Die Prüfung der Anwendbarkeit des Millner-Neugebauerschen Verfahrens

Bei der Bestimmung von Si-Spuren in W oder WO_3 werden nach *Millner* und *Neugebauer*[1] 79 mg W bei 800 bis 1000° C im Pt-Tiegel an der Luft zu 100 mg WO_3 oxydiert, mit 100 mg Na_2CO_3 vermischt und im bedeckten Pt-Tiegel aufgeschlossen. Man muß dabei darauf achten, daß schließlich eine homogene Schmelze vorliegt, da lokaler Alkaliunterschuß die nachfolgende restlose Auflösung in Wasser verhindern kann. Die abgekühlte Schmelze wird mit 10 ml Na-Molybdatlösung (41 g MoO_3 + 19,73 g NaOH zu 500 ml mit Wasser aufgefüllt) unter Erwärmen gelöst, das CO_2 durch Kochen verjagt und die Lösung in Gegenwart von 2 Tropfen 0,01%iger wäßriger Tropeolin 00-Lösung mit 2-n HNO_3 tropfenweise bis zum Umschlagspunkt des Indikators ($p_H = 2$)

titriert. Für 100 mg WO_3 werden 4,5 ml Säure verbraucht. Die erhaltene Lösung wird nun, je nachdem ob man weniger oder mehr als 30 μg Si erwartet, in einen Meßkolben von 25 oder 50 ml Inhalt gebracht und für 10 Minuten beiseite gestellt. Dann wird mit 1 ml 0,1%iger Lösung von Benzidin in 1%iger Essigsäure (die Auflösung des Benzidins erfolgt in 10%iger Essigsäure) unter kräftigem Umschütteln versetzt, wobei ein anfangs sich ausscheidender Niederschlag gleich wieder in Lösung geht. Unmittelbar darauf kommen noch 3 ml Natriumacetatlösung hinzu (400 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ – 600 ml H_2O), wonach auf 25 oder 50 ml aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und nach 2 Minuten Wartezeit bei 570 nm gegen Wasser gemessen wird.

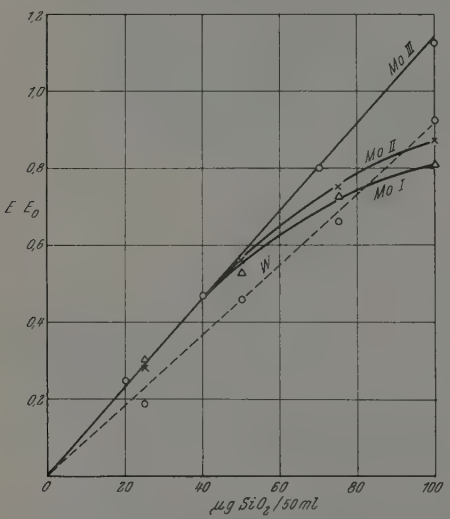


Abb. 1. *W.* Eichkurve zur Si-Bestimmung in Wolfram. Aufgenommen nach 10 Minuten Wartezeit für die Heteropolysäurebildung und 2 Minuten für die Ausbildung der blauen Verbindung bei 20° C. Gemessen mit dem Pulfrich-Photometer, in 5-cm-Küvetten, bei 570 nm, gegen Wasser. *Mo I.* Eichkurve zur Si-Bestimmung in Molybdän unter denselben Bedingungen aufgenommen wie bei Kurve *W*. *Mo II.* Wie Kurve *Mo I*, aber nach 5 Minuten Wartezeit für die Ausbildung der blauen Verbindung aufgenommen. *Mo III.* Wie Kurve *Mo II*, aber nach 40 Minuten Wartezeit für die Heteropolysäurebildung aufgenommen.

Millner und *Neugebauer* heben als Vorteile ihrer Methode hervor, daß sie empfindlicher ist als die übrigen, auf der reduzierten Molybdokieselheteropolysäure fußenden kolorimetrischen Methoden, weil bei der Reduktion der Heteropolysäure durch Benzidin die zur Messung dienende blaue Farbe der reduzierten Heteropolysäure durch das ebenfalls blaue Oxydationsprodukt des Benzidins mitvertieft, und daß weiterhin die Bildung farbiger Mo-W-Heteropolysäuren durch die Anwendung eines großen Molybdatüberschusses in alkalischem Milieu und nachträgliches Ansäuern bis $p_H = 2$ zurückgedrängt wird. Das nachträgliche Ansäuren ist nach *Narita*[5] schon deswegen wünschenswert, weil sich dadurch keine kolloidale Kieselsäure bilden kann, die sich an der Entwicklung der Heteropolysäure nicht beteiligt und zu Unterwerten führt. Die Heteropolysäure bildet sich bei $p_H = 2$ auch bei Zimmertemperatur und benötigt daher keine Erwärmung. Trennungsoperationen, die stets

eine Quelle von Si-Verlusten sein können, sind nicht nötig. Außerdem wird die Methode von 400 μg As/25 ml und bis 100 μg P/25 ml nicht gestört. Die Verfasser betonen, daß eine Verringerung der ihrerseits angegebenen Na-Molybdatmenge zur schnelleren Abkrümmung der Eichkurve und zu schwankenden Extinktionswerten führt. Ammoniummolybdat ist zu der Bestimmung unbrauchbar, weil sich sonst aus der saueren Lösung bei $p_H = 2$ Ammoniumparawolframat ausscheidet. Schließlich machen die Verfasser noch darauf aufmerksam, daß Benzidin mit Wolframaten einen weißen Niederschlag bildet, ja daß selbst die blaue Verbindung in Form eines Niederschlages erscheint, falls nicht ein bestimmter Na-Molybdat-

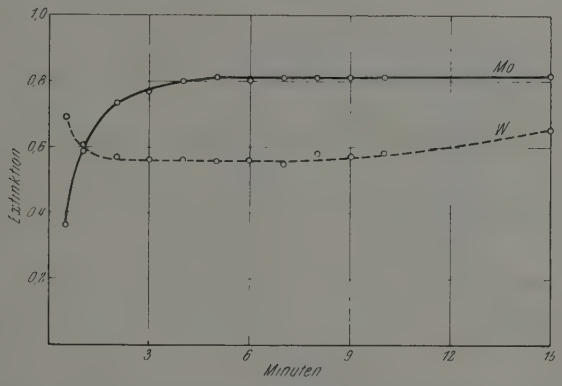


Abb. 2. Die Abhängigkeit der Extinktion der blauen Heteroverbindung von der Zeit, ------ bei Anwesenheit von W(E_0 = 0,11) und ——— bei Abwesenheit von W(E_0 = 0,25). Gemessen mit dem Pulfrich-Photometer in 5-cm-Küvetten, bei 570 nm gegen Wasser und in Gegenwart von 50 μg SiO_2/50 ml

überschuß eingehalten und Salpetersäure verwendet wird, die die Bildung eines Niederschlages verhindern und das Reaktionsprodukt für einige Minuten in kolloidaler Lösung halten. Der Extinktionswert der blauen Lösung sinkt meistens unmittelbar nach dem Zusammenschütten etwa 2 Minuten lang, bleibt dann 5 bis 10 Minuten konstant, um nachher langsam anzusteigen. Zwischen der 5. und 10. Minute kann eine ziemlich sichere Ablesung vorgenommen werden.

Wenn man die Methode von *Millner* und *Neugebauer* auf Mo anwendet, indem man statt 100 mg WO_3 die äquivalente Menge, das heißt 62,1 mg MoO_3, einwägt, sonst aber genauestens nach der Originalvorschrift verfährt, dann ergibt sich an Stelle der auch von uns leicht reproduzierten Eichkurve von *Millner* und *Neugebauer* (Abb. 1, Kurve *W*) die Kurve *Mo I* in Abb. 1.

Um die Ursache der Ungültigkeit des Lambert-Beer-Gesetzes zu finden, haben wir zuerst die Zeitabhängigkeit der Bildung der blauen Heteroverbindung geprüft und die Kurven der Abb. 2 erhalten. Der große Unterschied zwischen den beiden Kurven, von denen die Kurve *W* in völligem Einklang mit den qualitativen Angaben von *Millner* und *Neugebauer* steht, beweisen, daß das W die Zeit bis zum Auftreten der konstanten Extinktion von etwa 5 auf 2 Minuten herabsetzt und bei der Ausbildung der zur Messung verwendeten blauen Verbindung eine entscheidende Rolle spielt. Man sieht außerdem, daß bei Abwesenheit von W wenigstens 5 Minuten für die Ausbildung der blauen Verbindung nötig sind, und daß der

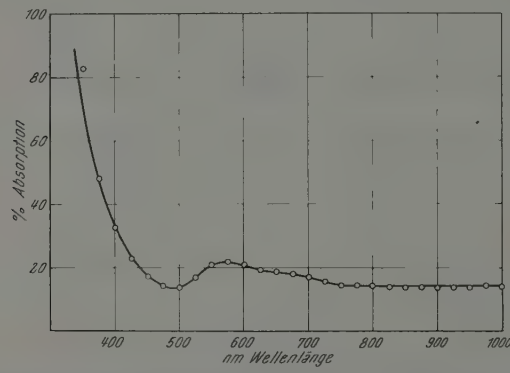


Abb. 3. Absorptionskurve der zur kolorimetrischen Si-Bestimmung dienenden, durch Benzidin reduzierten Silicomolybdänheteropolysäure. Gemessen mit dem Spectronic 20 Spektralphotometer, in 1-cm-Küvetten bei Gegenwart von 20 μg SiO_2/50 ml

Sättigungscharakter der Kurve tatsächlich ein wenig zurückgeht (Abb. 1, Kurve *Mo II*), wenn die Eichkurve statt nach 2 erst nach 5 Minuten Wartezeit aufgenommen wird. Da die Krümmung der Kurve hier zum Teil auf kinetische Gründe zurückgeführt werden konnte, ließen wir auch der anderen Zeitreaktion, durch die sich die Silicowolframmolybdänheteropolysäure bei *Millner* und *Neugebauer* bzw. die Silicomolybdänheteropolysäure bei uns ausbildet, mehr als 10 Minuten Zeit. So ergab sich nach einer Wartezeit von 40 Minuten für die Ausbildung der nachher reduzierten Heteropolysäure die geradlinig verlaufende Eichkurve *Mo III* in Abb. 1.

Es ist bekannt, daß sich MoO_3 leicht in Natronlauge löst. Da bei Abwesenheit von WO_3 kein Grund für den zeitraubenden Aufschluß mit Soda besteht, lösten wir in der Folge stets mit 75,5 mg NaOH, das heißt mit 0,19 ml 10-n Natronlauge und wenig Wasser bei 5 Minuten

langem Erwärmen am Wasserbade auf. So erhielten wir Eichkurven, die mit der Kurve *Mo III* in Abb. 1 stets gleichlaufend waren.

Wie Tabelle 1 zeigt, kann die Einwaage von 62,1 mg ohne Änderung der Ionenkonzentration und damit ohne Beeinflussung der Analysenergebnisse bis 820 mg gesteigert werden.

Die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge und die für die Messung geeignete Wellenlänge ergeben sich aus Abb. 3.

Auf Grund unserer Ergebnisse sind wir der Meinung, daß die kolorimetrische Si-Bestimmung vielfach deswegen als ungenau beurteilt wird, weil die damit verbundenen Zeitreaktionen und der Einfluß der Temperatur nur ungenügend berücksichtigt wurden.

Tabelle 1. Der Einfluß des MoO_3 auf die Extinktion bei gleicher Ionenkonzentration der Endlösung

Vorgelegt		Zur Auflösung des MoO_3 verwendet		Hinzugefügt Na-Molybdatlösung ml	E	$E - E_0$
mg MoO_3	µg SiO_2	ml 10-n NaOH	ml H_2O			
62,1	20	0,19	0	10	0,73	0,22
144,1	20	0,29	1	9	0,75	0,24
226,1	20	0,39	2	8	0,77	0,26
390,1	20	0,58	4	6	0,47	0,22
554,1	20	0,78	6	4	0,53	0,25
718,1	20	0,98	8	2	0,54	0,26
882,1	20	1,18	10	0	0,52	0,24

Bemerkung: Die verschiedenen E_0-Werte bei den in verschiedenen Zeitpunkten durchgeführten Messungen stammen von der Verwendung verschiedener Laugen her. Wenn man die Einwaage so steigert, daß man das vorgelegte MoO_3 und die zur Auflösung verwendete NaOH-Lösung im gleichen Verhältnis von 62,1 : 0,19 erhöht, und dabei die hinzugefügte Menge an Na-Molybdatlösung nicht vermindert, beginnt die Extinktion von etwa $4 \cdot 62{,}1$ mg MoO_3 an wegen der steigenden Ionenkonzentration zu sinken.

Reagenzien, Apparatur und Ausführung der Bestimmung

Destilliertes Wasser: Spez. Widerstand $\geq 2 \cdot 10^5$ Ohm $\cdot$ cm^{-1}.

Molybdäntrioxyd: p. a., siliciumfrei. Ein beliebiges im Handel erhältliches p. a.-Präparat wird im trockenen Luftstrom sublimiert.

Natronlauge, p. a., 10-n. Zur Aufbewahrung dient eine Polyäthylenflasche.

Natriummolybdatlösung, 82 mg MoO_3/ml. 41 g MoO_3 und 19,7 g NaOH p. a., von möglichst kleinstem Si-Gehalt, werden in einer Ni- oder Pt-Schale unter Erwärmen in Wasser gelöst und auf 500 ml aufgefüllt. Zur Aufbewahrung dient ebenfalls eine Polyäthylenflasche.

Salpetersäure, p. a., 2-n.

Tropeolin 00, 0,01%ige wäßrige Lösung.

Benzidin: 0,1%ige Lösung in 1%iger Essigsäure. Die Auflösung erfolgt in 10%iger Essigsäure, die erst später verdünnt wird.

Natriumacetatlösung: 400 g $CH_3COONa \cdot 3\,H_2O$ p. a. werden in 600 ml Wasser gelöst. Aufbewahrung in einer Polyäthylenflasche.

Lösungssäure: Eine Mischung von 50 ml HNO_3 p. a. (d = 1,41), 30 ml H_2SO_4 p. a. (d = 1,84) und 20 ml Wasser.

Apparatur: Zu den Messungen wurde das Pulfrich-Photometer von Zeiss und ein Bausch & Lomb Spectronic 20 Spekralphotometer verwendet.

Ausführung der Bestimmung

62,1 mg MoO_3 werden im Pt-Tiegel mit 0,19 ml 10-n NaOH-Lösung und mit soviel Wasser, daß die Flüssigkeitsmenge insgesamt etwa 2,5 ml beträgt, durch 5 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst. Dann fügt man 10 ml Na-Molybdatlösung und 2 Tropfen Tropeolin 00-Lösung hinzu und titriert mit 2-n HNO_3 tropfenweise bis zum Umschlagspunkt des Indikators $p_H = 2$. Es werden etwa 5,6 bis 5,7 ml Säure verbraucht. Nun bringt man die Lösung in einen 50-ml-Meßkolben, füllt so weit mit Wasser auf, daß 8 bis 10 ml frei bleiben und stellt den Kolben für 45 bis 60 Minuten in ein Wasserbad von 20° C. Danach wird

Tabelle 2. Einige Si-Bestimmungen in Gegenwart verschiedener MoO_3-Mengen

Vorgelegt		Angewandte Menge Na-Molybdatlösung	Gemessen		Δ%
mg MoO_3	μg SiO_2	ml	E	$E - E_0$	
62,1	0	10	0,30	—	—
	20		0,55	0,25	+ 6,8
	40		0,79	0,49	+ 5,1
	70		1,09	0,79	— 3,4
	100		1,39	1,09	— 6,8
390,1	0	6	0,34	—	—
	20		0,58	0,24	+ 2,6
	40		0,80	0,46	— 1,7
	70		1,14	0,80	— 2,6
	100		1,45	1,11	— 5,1
882,1	0	0	0,33	—	—
	20		0,57	0,24	+ 2,6
	40		0,80	0,47	+ 0,86
	70		1,13	0,80	— 2,6
	100		1,45	1,12	— 4,3
				Durchschnittlich...	± 3,7

Bemerkung: Die Messung der einzelnen Serien von 0 bis 100 μg SiO_2 wurde in Abständen von 2 Tagen durchgeführt.

mit 1 ml Benzidin, und nach kräftigem Durchschütteln mit 3 ml Na-Acetatlösung versetzt, erneut geschüttelt und für 5 Minuten in das Wasserbad zurückgestellt. Schließlich mißt man bei 570 nm gegen Wasser die Extinktion unter Verwendung von 5-cm-Küvetten.

Die Einwaage des MoO_3 kann den Erfordernissen entsprechend im Sinne der Tabelle 1 gesteigert werden.

Will man das Si in elementarem Molybdän bestimmen, so löst man 41,4 mg Metall mit 1 ml Lösungssäure auf, dampft auf dem Sandbade bis zum vollständigen Aufhören der SO_3-Entwicklung ein und behandelt das erhaltene MoO_3 wie oben beschrieben weiter.

In dieser Weise haben wir unter anderem die in Tabelle 2 zusammengefaßten Analysen durchgeführt. Man kann so etwa 1 bis 2 μg SiO_2 in 820 mg MoO_3 bestimmen, wenn das Endvolumen der Lösung nicht 50 sondern 25 ml beträgt.

Bemerkungen: Die Anwendung eines Wasserbades von $20 \pm 1°$ C bei der Ausbildung der Heteropolysäure und der zur Messung dienenden blauen Heteroverbindung ist deshalb sehr anzuraten, weil es sich im ersten Falle um eine zeit- und temperaturabhängige Polymerisation, im zweiten Fall außerdem um eine Kolloidlösung handelt, die während der Ausbildung der blauen Verbindung in eine mehrere Minuten hindurch stabile Suspension übergeht.

Die Anwendung von 5 ml 0,2-n Ascorbinsäurelösung[6] als Reduktionsmittel statt 1 ml Benzidinlösung, bei im übrigen gleicher Arbeitsweise, erwies sich als weniger empfindlich ($E - E_0 = 0{,}40$ bei 570 nm und 0,65 bei 720 nm im Falle von 70 μg SiO_2 pro 50 ml).

Wir danken auch an dieser Stelle herzlichst Frau *E. Diós* für die Ausführung zahlreicher Messungen, Herrn *J. Szabó* für die Überlassung des Spektralphotometers und Herrn Direktor *F. Kőmüves* für die Genehmigung der Publikation.

Zusammenfassung

Die kolorimetrische Siliciumbestimmungsmethode von *Millner* und *Neugebauer* wurde für die Bestimmung von Siliciumspuren in Molybdän und seinen Verbindungen modifiziert. Die Ungültigeit des Lambert-Beerschen Gesetzes konnte auf Zeitreaktionen, das heißt auf kinetische Gründe zurückgeführt werden. Wenn man diese berücksichtigt und der Ausbildung der gelblichen Heteropolysäure und ihres Reduktionsproduktes, der blauen Heteropolyverbindung, genügend Zeit läßt, erhält man eine gerade verlaufende Eichkurve und reproduzierbare Ergebnisse.

Summary

The colorimetric determination of silicon proposed by *Millner* and *Neugebauer* for the determination of traces of silicon in molybdenum and its

compounds was modified. The curvature of the calibration curve could be ascribed to time reactions, i. e. to kinetic causes. If they are taken into account, and sufficient time is allowed for the development of the yellowish heteropoly acid and its reduction product, the blue heteropoly compounds, a straight calibration curve and reproducible findings are obtained.

Résumé

On a modifié la méthode de dosage colorimétrique du silicium de *Millner* et *Neugebauer* afin de doser des traces de silicium dans le molybdène et dans ses composés. On a pu attribuer à l'évolution au cours du temps, c'est-à-dire à une base cinétique, la courbure de la courbe d'étalonnage. En tenant compte de ceci et en laissant suffisamment de temps à la formation de l'hétéropolyacide jaunâtre et de son produit de réduction, l'hétéropolyacide bleu, la courbe d'étalonnage est alors une droite et les résultats sont reproductibles.

Literatur

[1] *T. Millner* und *J. Neugebauer*, Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 321 (1951).

[2] *F. Feigl* und *P. Krumholz*, Mikrochem. Pregl-Festschrift **1929**, 82.

[3] *E. N. Vasenko*, J. angew. Chem. [Moskau-Leningrad] **19**, 605 (1946); Chem. Abstr. **41**, 2348h (1947).

[4] *G. T. Michaltschitschin*, Bull. sci. Univ. État Kiev, Sér. chim. [Kiew] **3** (N. S.), Nr. 3, 79 (1937); Chem. Zbl. **1940**, II, 3230.

[5] *K. Narita*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **76**, 460 (1955).

[6] *L. Erdey*, *W. Fleps* und *E. Bodor*, Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közleményei **4**, 329 (1954); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **5**, 65 (1954).

Analytisches Institut der Universität Wien

Fehlerquellen bei der polarographischen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran (nach der Anreicherung aus festen Proben und Wässern)

Von

P. Antal*

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 15. September 1960)

1. Einleitung

Im Rahmen der von unserer Arbeitsgruppe gemeinsam mit der Geologischen Bundesanstalt durchgeführten geo- und hydrogeochemischen Prospektion wurde eine große Anzahl österreichischer Gestein-, Sediment-, Kohle-, Kohleasche- und Wasserproben auf ihren Urangehalt (einige Mikrogramm je Gramm, bzw. Liter) untersucht[1,2].

Da für Mikrogrammengen Uran in Gegenwart sehr großer Mengen an Fremdionen keine absolut spezifischen Methoden vorliegen (von radiochemischen bzw. kerntechnischen Verfahren sei hier abgesehen), muß zur genauen Bestimmung eine möglichst wirksame, das heißt nahezu vollkommene Anreicherung und Abtrennung des Urans erfolgen. Von den verfügbaren Methoden zur Endbestimmung kann dann, sobald eine hochwirksame Trennung sichergestellt ist, jeweils der bestmögliche Gebrauch gemacht werden.

Der Trenneffekt einer Einzeloperation ist nun am größten bei kontinuierlichen oder chromatographischen Verfahren; deshalb war für die rationelle Durchführung zahlreicher Urananalysen die kontinuierliche zweistufige Ätherextraktion[3–5] sowie die Säulenchromatographie mit Anionenaustauscherharzen besonders geeignet. Von den letztgenannten Methoden wurde die Anreicherung des Acetatkomplexes[6,7] am starkbasischen Anionenaustauscher (Amberlite IRA-400, gepuffertes Medium) für Quell- und Flußwässer, die Anreicherung der Chloridkomplexe aus 4-n Salzsäure[8] (am gleichen Austauscher) für feste Proben verwendet; außerdem wurde auch die Tributylphosphatextraktion[9] benützt.

Die Endbestimmung erfolgte mit zwei wegen ihrer großen Empfindlichkeit für diesen Bereich sehr empfehlenswerten Meßverfahren: polarographisch mit Hilfe der katalytischen Nitratwelle des Urans[6] oder (als Kontrolle) fluorimetrisch[8,10]. In allen Fällen relativ höheren Urangehaltes oder bei auftretenden Schwierigkeiten in der Durchführung der Analyse wurden Mehrfachbestimmungen nach verschiedenen der oben angegebenen Methoden

* Derzeitige Adresse: University of Miami, Marine Laboratory.

ausgeführt; so konnte deren Anwendungsbereich und Wirksamkeit überprüft werden. Die an zahlreichen Analysen gewonnenen Erfahrungen führten zu den unter 3. beschriebenen Versuchen und in der Folge zu einer weiteren Verbesserung der Urananreicherung und -abtrennung[11–14].

2. Analysenergebnisse und Störungen der Endbestimmung des Urans

Sehr kleine Urankonzentrationen und -mengen (10^{-8}- bis 10^{-5}-m) katalysieren die elektrolytische Reduktion des Nitrations; durch diesen Effekt wird die polarographische „Welle" der Nitratreduktion von — 2,0 Volt (gegen die Standard-Kalomel-Elektrode) in die Gegend der zweiten Uranwelle bei — 1,0 Volt verschoben. Die Stufenhöhe ist bei Konstanz aller anderen beteiligten Größen (Nitratkonzentration, p_H, Ionenstärke, Temperatur usw.) ein Maß der Urankonzentration und ermöglicht einen Meßbereich von 0,01 bis 1,0 μg Uran/ml[15].

Allerdings entwickeln auch andere Schwermetalle eine ähnliche katalytische Aktivität; die Uranbestimmung kann daher nur in sehr reinen Lösungen wirklich genau erfolgen. Aus diesem Grunde wurde sie früher nur in beschränktem Umfang angewendet[16]; sie kann jedoch für die Endbestimmung nach einer wirksamen Trennung aus folgenden Gründen empfohlen werden:

Die Uranbestimmung mit Hilfe der katalytischen Nitratwelle ist in der an unserem Institut entwickelten Form[6] sehr einfach und schnell ausführbar (wichtig für Routineanalysen) sowie genau (Reproduzierbarkeit $\pm$ 1%) und für einen weiten Konzentrationsbereich anwendbar. Außerdem gibt das graphisch fixierte Bild der polarographischen Welle Gewähr für die absolute Abwesenheit von Störungen (bzw. in Sonderfällen Aufschluß über die Art der Fehlerquelle), so daß die Kontrollbestimmungen verringert werden können.

Die fluorimetrische Bestimmung beruht auf der Wirksamkeit des U(VI)-Ions als Erreger in Kristallgittern (Borax-, NaF-, NaF-Soda-Pottasche-Schmelzen). Ihre Störanfälligkeit ist wesentlich geringer[23] (Fremdfluoreszenz besonders durch Niob, Tantal, Löschung durch Platinspuren); die Empfindlichkeit kann durch Verwendung eines UV-Mikroskops bis auf 10^{-4} μg gesteigert werden. Diese Arbeitstechnik erfordert einige Geschicklichkeit und große Sorgfalt (feuchtigkeitsempfindlich) sowie verhältnismäßig viel Arbeitszeit.

Günstigerweise stören hier die Hauptfehlerquellen der polarographischen Uranbestimmung (s. oben) fast gar nicht, so daß die Verwendung als Alternativ- oder Kontrollbestimmung möglich war; allerdings sind (meist geringfügige) Störungen nicht ohne weiteres erkennbar. Beide Methoden ergänzen einander in geeigneter Weise, jedoch war ein erweiterter Anwendungsbereich der Polarographie erstrebenswert.

Die Analyse der Wasserproben verlief normalerweise ohne Störungen: nur ein kleiner Prozentsatz wies einen nennenswerten Urangehalt auf, z. B. zwei Proben in einer Reihe von 16, die in Tabelle 1 angeführt sind. Die Polarogramme waren im allgemeinen gut auswertbar; der auf diese Weise berechnete Urangehalt stimmte mit den fluorimetrischen Werten überein. Diese aus österreichischen Gewässern entnommenen Proben enthielten in der Regel 0,2 bis 2 μg Uran/l (s. auch die Angaben von *A. Thiard*[16], *E. Tomic*[24] und *P. Antal*[11]).

Dagegen konnten schlecht auswertbare Polarogramme, die auf einen höheren Urangehalt deuteten, in fast allen Fällen der fluorimetrischen

Überprüfung nicht standhalten; wie sich später erwies, wurden diese Störungen durch Wolfram- oder Molybdänspuren hervorgerufen. Da dies jedoch sehr viel seltener als bei festen Proben vorkam, darf man das allgemein günstige Analysenverhalten wohl auf den verhältnismäßig hohen Anteil des Urans (etwa 0,01 bis 0,1%) an der Gesamtmenge der gelösten Salze zurückführen.

Tabelle 1

Lfd. Probenummer	µg Uran/l (polarographisch)	Lfd. Probenummer	µg Uran/l	
			polarographisch	fluorimetrisch
168	0,51	202	0,52	
170	0,43	203	1,0	
171	1,5	204	0,46	
172	1,05	205	1,43	
173	0,6	206	1,56	
174	0,05	207	38,5	37,3
175	1,74	208	0,7	
201	0,25	115	21,0	21,0

Nun stellt die Anreicherung von Mikrogrammengen Uran aus Gesteinen (weniger als 0,001% des Kationengehaltes) wesentlich höhere Ansprüche an die Wirksamkeit der Trennungsmethode; trotzdem führten in den meisten Fällen die in Abschnitt 1 erwähnten Analysenverfahren zu befriedigenden Ergebnissen. Es gab jedoch Mineralarten, bei denen trotz weitgehender Anreicherung besonders die polarographische Endbestimmung (in geringerem Maße auch die fluorimetrische) gestört war: dies konnte schon aus der ungewöhnlichen Form der Polarogramme, aber auch durch Standardzusätze festgestellt werden.

Tabelle 2 zeigt die nach verschiedenen Anreicherungsmethoden (darunter der auf Grund der hier vorgelegten Untersuchungen neuentwickelten Anionenaustauscheranreicherung aus salzsaurem, alkoholisch-wäßrigem Medium[14]) erhaltenen Analysenresultate einiger „schwieriger" Mineralproben. Die teilweise unzulässig großen Divergenzen sind auf die unvollständige Abtrennung störender Substanzen zurückführbar, wie der Vergleich der entsprechenden Polarogramme mit den Kurven geeigneter Testlösungen zeigt (Abb. 1, *1* bis *5*; s. auch Abschnitt 3).

Polarogramm *1* (Karlsteinit 1, einfache Cl^--Anreicherung) war ebenso wie Polarogramm *5* (Karlsteinit 3, doppelte Ätherextraktion) durch Wolframspuren gestört; dies beweist ein Vergleich mit den Polarogrammen *21* und *22* (Abb. 2).

Die Verunreinigung durch kleinste Mengen Platin aus dem Aufschlußgefäß ergibt eine charakteristische Steilstufe in Polarogramm *2* (Titanit-

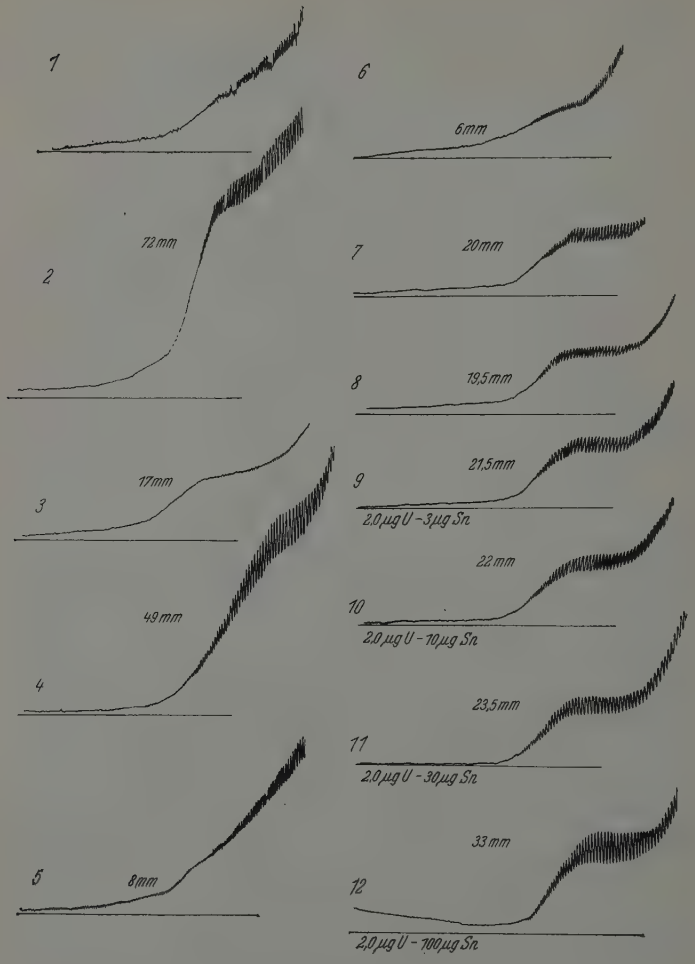


Abb. 1

mischgranit, einfache Cl^--Anreicherung). Die Polarogramme *3* (Karlsteinit 1, nach Wiederholung der Cl^--Anreicherung), *4* (Titanitmischgranit, ebenfalls doppelte Säulenoperation, trotzdem noch erkennbare Störung) und *6* (Wasser-206, Acetatmethode) stellen gut auswertbare Stufen dar.

Tabelle 2

Methode		Gefundener Urangehalt in μg/g (ppm)		
		Karlsteinit 1	Karlsteinit 3 b	Titanit-Mischgranit
Einfache Cl^--Anreicherung[4]	P.....	+	+	+
	F.....	29	8,5	6
Doppelte Cl^--Anreicherung[4]	P.....	27	9	12
	F.....	25	7,5	9
Doppelte Ätherextraktion[3]	P.....	+	7,6	10
	F.....	22	7	10
Äthanol-Cl^--Anreicherung[12]	P.....	23,3	7,4	9,6

P = Polarographische Endbestimmung, + Polarogramme nicht auswertbar.

F = Fluorimetrische Endbestimmung.

Nach der Art der Trennungsvorschrift und der Meßmethoden mußten diese Störungen Spuren von Schwermetallen zugeschrieben werden, die dem Uran als anionische oder neutrale Komplexe auf dem Anreicherungsweg folgen und schließlich (durch katalytische Wirkung auf die Nitratreduktion bzw. Bindung von Uran) die polarographische Bestimmung sowie — in geringem Grad — die fluorimetrische Messung beeinträchtigen (durch Löschung bzw. Eigenfluoreszenz). Es war also nötig, den Einfluß geringer Mengen der hauptsächlich in Frage kommenden Elemente (Sn, Th, Mo, W, V, Nb, Ta — jedoch auch Pt, das beim Aufschluß gewisser Gesteine aus dem Tiegelmaterial aufgenommen werden kann) zu untersuchen.

3. Herstellung und Messung der Testlösungen

1. Zu 0,2 ml einer 0,01-n HNO_3-Lösung mit einem Urangehalt von 10 μg/ml wurden 10 ml einer 0,01-n HNO_3, die eine geeignete Menge des zu untersuchenden Elements enthielt (z. B. 10 μg Sn), zugesetzt.

2. Ein Teil der so hergestellten Proben wurde der üblichen Behandlung von Uranionenaustauschereluaten unterzogen:

Die Lösung wurde in einer Quarzschale — auch mit Zusatz organischer Substanz (Ascorbinsäure) — eingedampft; der Rückstand wurde über einer starken Flamme geglüht (dies geschieht im Analysengang zur Zerstörung organischen Materials aus dem Ionenaustauscher), nach dem Erkalten mit 4-n Salzsäure aufgenommen und erneut auf dem Wasserbad eingedampft.

Durch Zusatz von 10,2 ml 0,01-n Salpetersäure wurde die Meßlösung hergestellt.

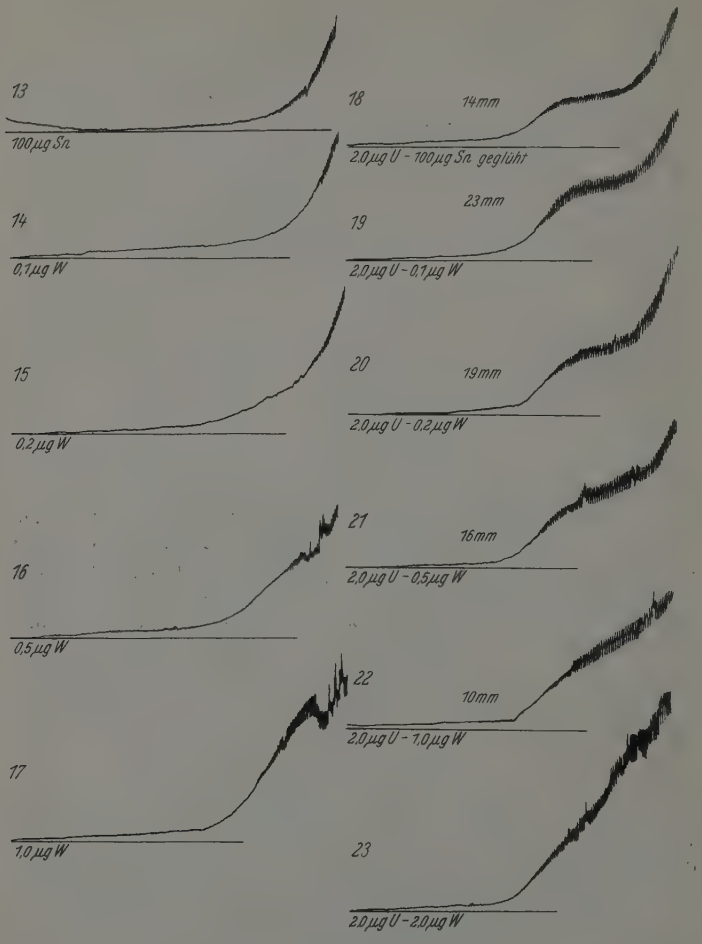


Abb. 2

3. Die nach 1. und 2. erhaltene Meßlösung wurde in die Polarographenzelle übergeführt und nach Durchperlen von gereinigtem Stickstoff zur Verdrängung gelösten Sauerstoffs (bis zur Konstanz des Vorstromes) ab — 0,5 Volt mit 2,0 Volt Brückenspannung polarographiert. Die Stufenhöhe der katalytischen Nitratwelle wurde in der bekannten Weise ausgemessen und mit Standardpolarogrammen verglichen.

4. Ergebnisse: Kurve *7* (Abb. 1) zeigt das „Standardpolarogramm" (einer Lösung, die nur 2,00 μg Uran in 10,2 ml enthielt), Kurve *8* dasselbe für eine unter Ascorbinsäurezusatz nach 2. behandelte Lösung.

Die Polarogramme *9* bis *12* beweisen den Einfluß geringer Zinnmengen auf die katalytische Nitratwelle des Urans. Wie aus Kurve *13* (Abb. 2) hervorgeht, hat das Zinn selbst in diesem Bereich keine katalytische Wirksamkeit, funktioniert also als Promotor der Uranaktivität. Nach Kurve *18* wird die Uranstufe verkleinert, wenn Uran gemäß der Analysen-

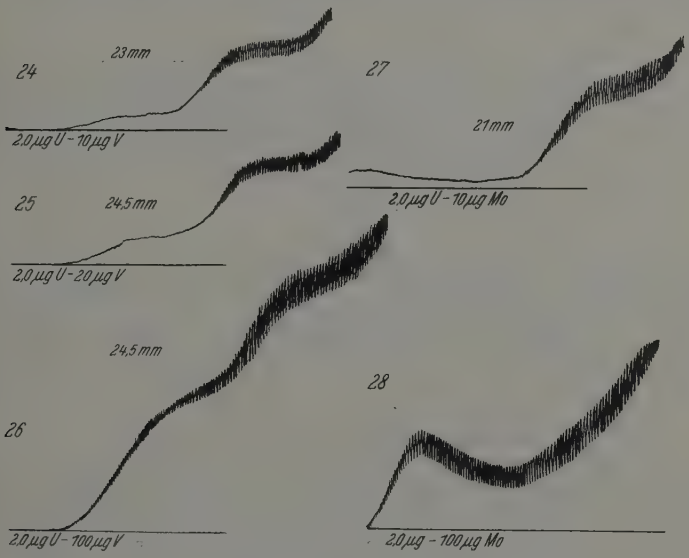


Abb. 3

vorschrift zusammen mit 100 μg Sn geglüht und dann wieder mit 4-n HCl gelöst wird; offenbar findet teilweise irreversible Adsorption des Urans am nicht mehr gelöstem SnO_2 statt.

Die katalytische Welle des Wolframs bei Konzentrationen von 0,01 bis 0,1 μg/ml ist in den Kurven *14* bis *17* wiedergegeben, die Störung der Uranwelle bei Anwesenheit von Wolfram (in den Verhältnissen 1 : 20 bis 1 : 1) in den Polarogrammen *19* bis *23*. Sehr geringe Wolframmengen erhöhen ähnlich wie Zinn das Plateau des Diffusionsstromes, etwas größere bewirken dessen steileres Ansteigen, so daß die Auswertung nur einen Bruchteil des tatsächlich vorhandenen Urans anzeigt, bzw. überhaupt unmöglich wird. Die Wolframwelle selbst ist einer quantitativen Auswertung nicht zugänglich, doch ist für die Anwesenheit von mehr

als 0,01 μg Wolfram/ml die Ausbildung scharfer Zacken in der sonst glatt verlaufenden Kurve sehr charakteristisch. Diese Erscheinung kann für halbquantitative Schätzungen dienen (vgl. Kurven *1* und *5*).

Aus den Kurven *24* bis *26* (Abb. 3) geht hervor, daß die Vanadiumwelle der des Urans im wesentlichen nur überlagert ist; die Auswertung könnte also nach der Vorstufenhöhe korrigiert werden, doch wurde diese Kurvenform (Kurve *24*) sehr selten angetroffen. Nach Kurve *27* darf auch bei Anwesenheit von Molybdän nicht die übliche Auswertung vorgenommen werden, da es in geringen Mengen den Vorstrom senkt und so die Uranstufen erhöht.

Die Wirkung von Platinspuren (Kurve *2*) scheint stark von der Vorbehandlung der Lösung abzuhängen, wahrscheinlich infolge Veränderung des Komplexzustandes. Diese Störung tritt bei manchen Mineralen auf, deren Aufschluß (naß oder trocken) trotz Anwendung aller Vorsichtsmaßnahmen das Gerätematerial angreift. In solchen Fällen ist ein Flußsäureaufschluß in Polyäthylenschalen (besser noch aus Teflon) angezeigt.

Andere Ionen [Fe(III), Cr(III), Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ti, Zr, Th] hatten in ähnlichen Konzentrationen (unter 10 μg/ml) keinen Einfluß auf die polarographische Uranbestimmung.

Die Identifizierung der eben beschriebenen Störungen war wesentlich für die Anwendung der bestehenden und die Entwicklung neuer Analysenmethoden[11–14].

4. Lösungen, Reagenzien und Apparaturen

Uranstandardlösung: Einer mit 8-Hydroxychinolin eingestellten, stark salzsauren Uranylchloridlösung, die 1,000 mg Uran/ml enthielt, wurden 10 ml entnommen und mit Salpetersäure (p. a.) eingedampft. Der Rückstand wurde mit 0,01-n Salpetersäure aufgenommen und mit der gleichen Lösung auf 1 l aufgefüllt: 1 ml $\equiv$ 10 μg Uran.

0,01-n *Salpetersäure* wurde aus gestellter 1-n HNO_3 durch Verdünnen mit bidest. Wasser hergestellt.

4-n *Salzsäure* wurde aus konz. HCl p. a. durch Verdünnen mit bidest. Wasser bereitet.

Lösungen anderer Elemente: Es wurde 0,01-n salpetersaure Lösungen folgender Elemente aus p. a.-Reagenzien bereitet, die jeweils 10 μg/ml enthielten: Fe(III), Cr(III), Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Ti, Zr, Th, Mo(VI), V(V), W(VI), Pt(II, IV), Sn(II).

Ascorbinsäure wurde in kristallisierter Form verwendet (Wiener Heilmittelwerke).

Polarograph: Die polarographische Bestimmung erfolgte mit einem selbstregistrierenden Polarographen (Sargent Modell XXI) aus einer 10 ml fassenden Zelle bei 25° C (Thermostat; $\pm$ 0,1°); Kapillarcharakteristik der Tropfelektrode 1,7 $mg^{2/3}\,sek^{-1/2}$. Als Gegenelektrode wurde eine Ag/AgCl-Halbzelle mit KCl-Gel benützt.

Zusammenfassung

An Hand zahlreicher Analysenergebnisse konnten die Fehlerquellen bei der polarographischen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran aus festen und flüssigen Proben beurteilt werden. Durch weitere Experimente wurden Spuren der Schwermetalle W, Mo (bzw. Pt, V und Sn) als Ursache dieser Fehler erkannt, so daß eine Anpassung der analytischen Methoden möglich war.

Summary

On the basis of numerous analytical findings, the sources of error in the polarographic determination of microgram amounts of uranium from solid and liquid samples could be assessed. Further experiments showed that these errors were due to traces of the heavy metals W, Mo (or Pt, V, and Sn) so that it was possible to adjust the analytical methods.

Résumé

Ayant en main de nombreux résultats d'analyse, on a pu estimer les sources d'erreurs du dosage polarographique de quantités de l'ordre du microgramme d'uranium sur des prises d'essai solides et liquides. Grâce à d'autres expériences, on a pu reconnaître la cause de ces erreurs comme étant due à des traces de métaux lourds: W, Mo (ou encore Pt, V et Sn), ce qui a rendu possible une adaptation des méthodes analytiques.

Literatur

[1] *F. Hecht*, Elektrotechnik u. Maschinenbau **74**, 447 (1957).
[2] *F. Hecht, E. Tomic, J. Korkisch, A. Thiard* und *P. Stipanits*, Chem.-Ztg. **58**, 221 (1957).
[3] *F. Hecht* und *J. Korkisch*, Mikrochem. **28**, 30 (1939/40).
[4] *F. Hecht* und *A. Grünwald*, Mikrochem. **30**, 279 (1942).
[5] *F. Hecht* und *E. Hahofer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417.
[6] *F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak* und *A. Thiard*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1283.
[7] *J. Korkisch, A. Thiard* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1422.
[8] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Z. analyt. Chem. **161**, 92 (1958).
[9] *V. Pfeifer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 378.
[10] *E. Tomic, I. M. Ladenbauer* und *M. Pollak*, Z. analyt. Chem. **161**, 28 (1958).
[11] *P. Antal*, Diss. Univ. Wien 1960, S. 109.
[12] *P. Antal, J. Korkisch* und *F. Hecht*, J. Inorg. Nuclear Chem., im Druck.
[13] *J. Korkisch, P. Antal* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 693.
[14] *J. Korkisch, P. Antal* und *F. Hecht*, Z. analyt. Chem. **172**, 401 (1960).
[15] *W. E. Harris*, Diss. Univ. Minnesota 1945.
[16] *A. Thiard*, Diss. Univ. Wien 1957, S. 34.
[17] *G. Starker*, Phil. Trans. Roy. Soc. London **142**, 517 (1852).
[18] *E. L. Nichols*, J. Opt. Soc. Amer. **12**, 449 (1926).

[19] *F. Hernegger* und *B. Karlik*, Anz. Wien, Akad. Wiss., Math.-Nat. Kl. **II a** (19. Januar 1935).

[20] *F. Hernegger* und *B. Karlik*, Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien., Math.-Nat. Kl. **II a 144**, 217 (1935).

[21] *F. S. Grimaldi, I. May* und *M. H. Fletcher*, U. S. Geol. Surv. Circ. **199**, 200 (1952); zitiert nach Chem. Abstr. **47**, 3180b (1953).

[22] *M. Pollak*, Diss. Univ. Wien 1959, S. 32.

[23] *A. G. Jones* und *W. T. Hanson* jr., Report Chem. S-563, Dez. 1944; zitiert nach *C. J. Rodden*, Analyt. Chem. Manhattan Proj. 127. New York: McGraw-Hill. 1950.

[24] *E. Tomic*, Diss. Univ. Wien 1955.

Instituto de Química, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasilien

Zum Nachweis des Thoriums mit Alizarin S und seine Bestimmung am Ringofen nach Weisz

Von

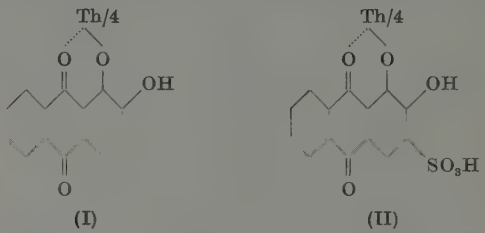
L. Hainberger S. J. und **S. Cuadrado Sanchez**

(Eingegangen am 19. September 1960)

Wird aus schwach saurer Lösung Thoriumperoxyhydrat gefällt und hierauf mit einigen Tropfen einer verd. Alizarin- oder Alizarin S-Lösung versetzt, so nimmt der schleimige, farblose Niederschlag eine violette Farbe an, während die darüber befindliche Lösung farblos ist. Wird ein geringer Überschuß von Alizarin (Alizarin S) verwendet, so ist die über dem Niederschlag stehende Lösung zunächst gelb und wird bei einigem Stehen farblos. Führt man die Thoriumfällung bei Raumtemperatur durch, so bildet sich nach einiger Zeit eine farblose Gallerte, die bei Alizarinzugabe mit violetter Farbe ausflockt. Filtriert man ab und wäscht mit heißem Wasser, so bleibt die Farbe bestehen, während das Waschwasser farblos durchläuft. Nach dem Trocknen an der Luft ist die Farbe unbegrenzt beständig. Gegen konz. Salz- oder Essigsäure ist die Widerstandsfähigkeit gering, größer gegen Ammoniak. Im Sinne der Ausführungen *Feigls*[1] über die Aluminium-Alizarinreaktion dürfte es sich bei der Thoriumreaktion um die Bildung eines Farblackes handeln, demnach um das Produkt einer chemischen Adsorption, das nicht identisch ist mit einem innerkomplexen Thoriumalizarinat. Wird dieses Adsorptionsprodukt mit Essigsäure digeriert, so folgt Zersetzung, was daran zu erkennen ist, daß die violette Farbe verschwindet. Anders ist das Verhalten von Thoriumlösungen zu einer essigsauren Lösung von Alizarin (Alizarin S). Hierbei entsteht, je nach der Konzentration an Thorium, ein violetter Niederschlag oder eine Violettfärbung, die gegen Essigsäure resistent ist. Es ist möglich, daß in diesen Fällen Innerkomplexsalze des Thoriums gemäß nachstehenden Formeln (I) und (II) entstehen.

Zum Nachweis von Thorium mit Alizarin werden also jene Bedingungen zu bevorzugen sein, unter denen sich der farbige Niederschlag am besten bilden kann und, unter Umständen, bei denen er am beständigsten ist.

Eine Reihe von Versuchen hat uns gezeigt, daß mineralsaure Lösungen wegen des mehr oder weniger behindernden oder zerstörenden Einflusses der Säure ausscheiden müßten. Auch scheint für sehr kleine Mengen Thorium das essigsaure Reagens[2,3] weniger empfehlenswert zu sein, selbst wenn der Säureanteil auf ein Minimum reduziert wird. Bei Gegenwart von Wasserstoffionen dürfte sich ein weniger günstiges Gleichgewicht einstellen, das um so mehr an Bedeutung gewinnt, je weniger



Thorium vorhanden ist. Obwohl in neutralen Lösungen bei Benützung von Glas- und Porzellangefäßen durch Hydrolyse und infolge Anhaftens an den Wänden Verluste eintreten können, haben wir doch dabei die besten Resultate erzielt. Allerdings muß in diesem Falle in Platingefäßen eingedampft werden. Mengen von 0,05 μg Thorium konnten wir einwandfrei mit einer 0,1%igen Alizarin S-Lösung, die Ammoniumnitrat und Wasserstoffperoxyd enthielt, nachweisen. Wir verwendeten nuklidreines, von Orquima S. A., São Paulo, freundlicherweise zur Verfügung gestelltes Thoriumnitrat.

Arbeitsweise

Ein Tropfen der Probelösung wird auf ein Blau- oder Weißbandfilter gegeben. Womöglich bevor noch der Tropfen ganz eingesaugt ist, gibt man dazu einen Tropfen der Reagenslösung. Bei größeren Mengen Thorium entsteht sofort ein rotvioletter Fleck bzw. Ring, bei kleineren Mengen wird er nach dem Trocknen an der Luft deutlicher sichtbar. In diesem Falle empfiehlt es sich, eine Blindprobe durchzuführen, da geringe Violettfärbungen auch durch die Laboratoriumsluft hervorgerufen werden können. Es ist empfehlenswert, mit bidestilliertem Wasser zu arbeiten.

Reagens

0,1%ige Alizarin S-Lösung (in Wasser) mit 10% NH_4NO_3 und 15% H_2O_2. In einer wäßrigen, 0,2%igen Alizarin S-Lösung werden 20% NH_4NO_3 aufgelöst. Ein etwa entstandener Niederschlag wird abfiltriert oder abzentrifugiert. Ein gleiches Volumen von 30%igem H_2O_2 wird zugegeben. In Neutralgläsern ist das Reagens längere Zeit haltbar.

Erfassungsgrenze in neutraler Probelösung: 0,05 μg; in 0,01-n salzsaurer Probelösung: 0,5 μg; in 0,1-n salzsaurer Probelösung: 1 μg.

Da Alizarin (Alizarin S) kein selektives Reagens für Thorium ist, muß dieses entsprechend abgetrennt werden, will man es in Mineralen nachweisen[4]. Je nach der zu erwartenden Menge Thorium schlossen wir bis zu 80 mg der fein zerriebenen Probe in einem entsprechend großen Nickeltiegel mit der zehnfachen Menge Natriumhydroxyd auf[5]. Zur Vertreibung des Wassers wird das Hydroxyd vor Zugabe der Probe langsam zur Rotglut erhitzt. Auf die noch heiße Schmelze wird dann die Probe aufgebracht und langsam bei bedecktem Tiegel wieder auf Rotglut erhitzt. Auf diese Weise kann das Spritzen ganz vermieden werden. Nach etwa 1 Stunde läßt man abkühlen und bringt den Aufschluß mit wenig verdünnter Salpetersäure (etwa 10 ml 5-n HNO_3 genügen) in einen Becher. Der Tiegel wird mit 1 ml konz. HNO_3 und dann mit Wasser gewaschen. Die trübe Lösung im Becher soll etwa 25 Vol.-% an HNO_3 enthalten. Bei Siedehitze gibt man einen Tropfen 25- bis 35%ige Flußsäure zu und kocht, bis die Lösung vollkommen klar geworden ist. Dann läßt man abkühlen und stumpft die Säure mit 10%igem Ammoniak ab. Durch Zugabe überschüssigen Ammonium- oder Natriumfluorids fällt man die Fluoride aus. Unter diesen Umständen bleiben Zr, Ti und Fe (das in größeren Mengen vorhanden sein könnte und daher stören würde) komplex in Lösung. Nach einigem Stehen wird abzentrifugiert. Die Lösung wird verworfen und das Zentrifugat mit etwa 0,1-n Salpetersäure gewaschen. Durch Behandeln mit 10%igem Ammoniak wird das Thoriumfluorid in Hydroxyd übergeführt. Nach Abzentrifugieren und Waschen mit ammoniumnitrathaltigem Wasser wird 15%ige Salpetersäure zugefügt und das Thoriumoxydhydrat in Lösung gebracht. Die trübe Flüssigkeit wird quantitativ in einen kleinen Scheidetrichter abgefüllt. Ihr Volumen soll 10 ml betragen und sie soll 15 Vol.-% Salpetersäure enthalten. Unter Erwärmen löst man darin 19 g Aluminiumnitrat und läßt wieder abkühlen. Mit einer Pipette gibt man 20 ml 10%ige Tri-n-butylphosphatlösung in Xylol oder Hexon zu[6,7]. Nach 1 bis 2 Minuten kräftigen Schüttelns geht das gesamte Thorium in die organische Phase über. Unter diesen Bedingungen werden die seltenen Erden nur ganz wenig extrahiert (für Y ist der Verteilungskoeffizient org./aqu. kleiner als 0,005[8]). Nach einstündigem Stehen pipettiert man eine bekannte Menge, z. B. 10 ml, der organischen Phase in einen zweiten kleinen Scheidetrichter und extrahiert das Thorium mit Wasser (zweimal mit je 20 ml und einmal mit 10 ml). Die so erhaltene Thoriumnitratlösung dampft man am Wasserbad zur Trockne ein (vorzugsweise in einem Platingefäß), befeuchtet noch einmal mit wenig Wasser und dampft wieder ein. Dann wird in wenig Wasser gelöst und wie vorhin auf Thorium geprüft.

Löst man das nach diesem Verfahren erhaltene Thoriumnitrat in einem bekannten Volumen 0,1-n Salzsäure, so kann am Ringofen nach *Weisz* eine quantitative Bestimmung durch kolorimetrischen Vergleich durchgeführt werden[9,10].

Nach der von *Weisz* beschriebenen Technik[9] bereiteten wir uns Ringe aus Thoriumnitratlösung zu je 1, 2, 3, 4 und 5 μg Th. Wenn man nach Auftragen der Tropfen mit 0,1-n Salzsäure wäscht, läßt sich das Thoriumnitrat quantitativ in den Ring bringen. Zur Vertreibung des größten Teiles der Salzsäure trockneten wir etwa 5 Minuten im Trockenschrank bei 75 bis 80°. Mit einer Pipette bestrichen wir rasch die schwach sichtbare Ringzone mit Alizarinreagens und ließen das Filter an der Luft an einem geschützten Ort trocknen. Die so erhaltenen Ringe waren gut abgestuft und haltbar. In gleicher Weise stellten wir die Ringe der Probelösungen her. Wenn man von genügend kleinem Anfangsvolumen ausgeht, kann man durch entsprechendes Verdünnen leicht erreichen, daß die Proberinge in die Standardserie hineinfallen. Welches Volumen zu wählen ist, kann schon ungefähr aus dem Eindampfrückstand ersehen werden. Die Berechnung der Probelösungskonzentration ist auf die von *Weisz* angegebene Weise leicht durchzuführen. Die Fehlergrenze entspricht größenordnungsmäßig der für Eisen angegebenen. Unsere quantitativen Thoriumbestimmungen am Ringofen wurden mit reinem Thoriumnitrat, mit Monazitsand bekannten Thoriumgehaltes und mit Erde durchgeführt, der wir bekannte Mengen Thoriumnitrat zugefügt hatten.

Wir danken an dieser Stelle dem Conselho Nacional de Pesquisas von Brasilien, der uns die Durchführung dieser Arbeiten ermöglicht hat.

Zusammenfassung

Zum Nachweis des Thoriums bewährte sich als Reagens eine wäßrige, perhydrol- und ammoniumnitrathaltige Alizarin S-Lösung. Da Alizarin kein spezifisches Reagens für Thorium ist, wird ein Analysengang beschrieben, der sich zur Entfernung störender Substanzen aus Mineralen eignet. Das dabei erhaltene Thoriumnitrat kann am Ringofen quantitativ bestimmt werden.

Summary

Aqueous alizarin S solution along with perhydrol and ammonium nitrate was found suitable for the detection of thorium. Since alizarin is not a specific reagent for thorium, an analytical procedure is described, which is suitable for the removal of interfering substances from minerals. The thorium nitrate obtained in this way can be determined quantitatively on the ring oven.

Résumé

On a utilisé pour la recherche du thorium, une solution aqueuse d'alizarine S avec le perhydrol et le nitrate d'ammonium. Comme l'alizarine n'est pas un réactif spécifique du thorium, on a décrit un procédé d'analyse qui permet l'élimination des substances gênantes à partir des minéraux. On peut doser quantitativement le nitrate de thorium alors obtenu, à l'aide du four annulaire.

Literatur

[1] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press. 1949. S. 535ff.

[2] *F. Cramer*, Papierchromatographie. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie. 1958. S. 202.

[3] *I. P. Alimarin* und *W. N. Archangelskaja*, Qualitative Halbmikroanalyse. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften. 1956. S. 247.

[4] *H. Malissa* und *A. A. Benedetti-Pichler*, Anorganische qualitative Mikroanalyse. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 91.

[5] *D. A. Everest* und *J. V. Martin*, Analyst **84**, 312 (1959).

[6] Laboratory Manual Method Nr. 437. United Kingdom Atomic Energy Authority, Chemical Services Department. Springfields. 1956.

[7] *E. Hesford*, *H. A. C. McKay* und *D. Scargill*, J. Inorg. Nuclear Chem. **4**, 321 (1957).

[8] *D. Scargill*, *K. Alcock*, *J. M. Fletscher*, *E. Hesford* und *H. A. C. McKay*, J. Inorg. Nuclear Chem. **4**, 304 (1957).

[9] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785.

[10] *H. Weisz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 785; **1957**, 417.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg, Abteilung für anorganische Chemie

Über eine indirekte potentiometrische Methode zur Bestimmung von Mikromengen Selen*

Von

Harry Hahn und **Harald Bartels**[1]

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. September 1960)

Bei der Reduktion selenithaltiger Lösungen mit Hydrazinsulfat wird bei Anwesenheit eines Überschusses an Silberionen unter geeigneten Bedingungen das Selen quantitativ als Ag_2Se ausgefällt. Auf Grund dieser Beobachtung haben wir[2] vor einiger Zeit eine maßanalytische Bestimmung von Selen ausgearbeitet, bei der die selenithaltige Lösung mit einem Überschuß einer eingestellten Silbernitratlösung versetzt, mit Hydrazinsulfat reduziert und der Überschuß des Silbers nach *Volhard* zurücktitriert wird. Nach dieser Methode werden gute Ergebnisse jedoch nur bis zu 500 μg Selen erhalten. Bei kleineren Selenkonzentrationen wird die Genauigkeit dieser Methode, insbesondere durch die immer schwieriger werdende Erkennung des Endpunktes bei der Rücktitration des Silbers so gering, so daß sie für anspruchsvollere Bestimmungen nicht mehr zu verwenden ist.

Wir haben daher versucht, die Methode durch eine genauere Bestimmung des Silbers so weit zu verbessern, daß sie auch die Bestimmung noch kleinerer Mengen Selen mit genügender Genauigkeit gestattet. Dazu erschien uns die potentiometrische Bestimmung des bei der Reaktion unverbrauchten Silbers am besten geeignet.

Bestimmung des Silbers

Bereits *Kolthoff* und *Lingane*[3] haben sich mit der potentiometrischen Bestimmung kleiner Mengen Silber befaßt und den Mechanismus der Titration näher untersucht. Zur Fällung des Silbers verwendeten sie

* Herrn Prof. Dr.-Ing. *Georg Gorbach* zum 60. Geburtstag gewidmet.

eine Kaliumjodidlösung, als Indikatorelektrode eine Silberjodidelektrode. Sie arbeiteten dabei in einem großen Flüssigkeitsvolumen (500 ml und darüber). In der Nähe des Äquivalenzpunktes beobachteten sie starke Störungen in der Einstellung des Potentials, die sie auf Adsorptionserscheinungen am Silberjodidniederschlag zurückführten. Sie versuchten diese Störungen dadurch zu beheben, daß sie nach jeder Kaliumjodidzugabe den Niederschlag durch Erhitzen der Lösung auf 90° C alterten. Jedoch auch unter diesen Bedingungen stellte sich das Potential in unmittelbarer Nähe des Äquivalenzpunktes mitunter erst nach 15 Minuten ein.

Für eine Gebrauchstitration war diese Methode demnach zu umständlich und zu zeitraubend. Sie mußte daher für den vorliegenden Zweck verbessert werden. Angeregt durch Arbeiten von *Shiner* und *Smith*[4], die Halogenidbestimmungen durch potentiometrische Titration mit Silberionen beschreiben und dabei zur Stabilisierung des Silberhalogenidniederschlags ein flüssiges Netzmittel (Tergitol non ionic NPX) verwenden, versuchten wir, da uns dieses Mittel nicht zur Verfügung stand, den gleichen Effekt mit Gelatine- bzw. Prillösung zu erreichen, was auch mit Erfolg gelang. Beide Stabilisatoren brauchen jedoch erst bei Silberkonzentrationen oberhalb 20 μg Ag zugesetzt zu werden, da Lösungen mit niedrigeren Silberkonzentrationen diese Störungen in der Einstellung des Potentials in der Nähe des Äquivalenzpunktes nicht zeigen. An Stelle der Silberjodidelektrode verwendeten wir eine weniger empfindliche Silberelektrode. Das Lösungsvolumen wurde auf wenige Milliliter reduziert. Auf diese Weise konnte erreicht werden, daß sich das Potential im Äquivalenzbereich nach jeder Zugabe der Maßlösung in längstens 2 Minuten einstellte.

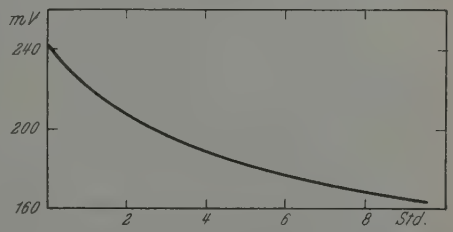


Abb. 1. Abnahme der Silberkonzentration durch Lichteinwirkung

Bei der Bestimmung sehr kleiner Silbermengen machte sich ein starker Einfluß des Tageslichtes bzw. der Beleuchtung auf die Ergebnisse bemerkbar. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, nimmt der Silbergehalt einer dem Tageslicht bzw. der üblichen Beleuchtung ausgesetzten Silbernitratlösung innerhalb weniger Stunden erheblich ab. Die Bestimmungen mußten daher unter Verwendung von Gefäßen aus braunem Glas bzw. bei Rotlicht durchgeführt werden.

Apparatur

Potentiometer: Direkt anzeigendes Röhrenvoltmeter, Potentiometer nach Prof. *Fischer* der Firma Colora.

Elektroden: Als Indikatorelektrode wurde ein Feinsilberdraht von 1 mm Durchmesser verwendet, der alle 2 Wochen mit einem feinen Schmirgelpapier sorgfältig abgerieben wurde. Als Vergleichselektrode diente eine Kalomelelektrode Philips GM 4242.

Stromschlüssel: Dieser bestand aus drei Teilen. In die zu titrierende Lösung taucht ein Schenkel eines U-förmig gebogenen Röhrchens, das mit einer erstarrten Lösung von 16,2 g KNO_3, 3,4 g $NaNO_3$ und 3,5 g Agar-Agar auf 100 ml Wasser blasenfrei gefüllt war. Nach *Kline, Meacham* und *Acree*[5] werden bei dieser Füllung Fehler durch Diffusionspotentiale vermieden. Ein gleiches U-Röhrchen, gefüllt mit einer nahezu gesättigten KCl-Lösung mit 3;5% Agar-Agar, war durch einen kurzen Schlauch mit der Kalomelelektrode verbunden. Die beiden freien Schenkel der U-Röhrchen tauchten in ein Gläschen mit einer 1-n KCl-Lösung ein, die den Übergang zwischen beiden bildete. Der Stromschlüssel wurde jede Woche erneuert und tauchte in den Pausen zwischen den einzelnen Bestimmungen in ein Gläschen mit einer $KNO_3/NaNO_3$-Lösung von gleichem Mengenverhältnis wie im Schlüssel.

Titrationsgefäße: Braune Spitzgläschen mit glattem Boden von 15 mm Durchmesser und 60 mm Höhe.

Rührer: Zur Rührung diente ein selbstgebauter Magnetrührer, an dem das Stativ mit den Elektrodenhaltern und dem Bürettenhalter befestigt war.

Büretten: Zum Abmessen der Lösungen und zum Titrieren wurden Mikrobüretten mit 0,2 ml Inhalt nach *Gorbach*, mit 5 ml sowie 10 ml Inhalt, alle von der Firma Haack, Wien, verwendet. Die Büretten für die Silberlösungen waren aus braunem Glas bzw. wurden mit einem Mantel aus braunem Glas versehen. Die Spitzen der Büretten waren feine, spitz zugeschliffene Kapillaren, die mit einem Schliff an die Büretten angesetzt wurden.

Pipetten: Zum Abmessen des Acetatpuffers und der Gelatine- bzw. der Prillösung wurden Vollpipetten bzw. Ausblasepipetten mit oben angeblasener Speichelfalle (Haack, Wien) verwendet.

Reagenzien

Sämtliche Reagenzien waren p. a.-Substanzen der Firma Merck, Darmstadt. Alle verwendeten Lösungen wurden grundsätzlich mit doppelt dest. Wasser angesetzt, das in einer Quarzapparatur der Firma Heraeus, Hanau, hergestellt wurde.

Kaliumjodidlösungen: Als Stammlösung wurde eine 0,01-n Lösung hergestellt und deren Titer nach *van der Meulen*[6] nachgeprüft. Aus dieser Lösung wurden alle anderen durch entsprechendes Verdünnen in geeichten Meßkolben hergestellt. Es kamen 0,04-n, 0,02-n, 0,001-n, 0,0005-n und 0,0001-n Lösungen zur Anwendung.

Silbernitratlösungen: Durch entsprechendes Verdünnen einer 0,1-n Fixanallösung wurde zunächst eine 0,01-n Lösung hergestellt und deren Faktor nach der eingangs erwähnten Methode von *Kolthoff* und *Lingane* überprüft. Aus dieser Stammlösung wurden durch weiteres Verdünnen 0,02-n, 0,001-n, 0,0005-n, 0,0002-n und 0,00005-n Lösungen hergestellt. Da der Faktor der verdünnteren Silberlösungen mit der Zeit kleiner wurde, mußte deren Silbergehalt spätestens nach 2 Wochen überprüft werden.

Pufferlösung: 1-n Essigsäure, 1-n an Natriumacetat.

Gelatinelösung: 0,2%ige Lösung aus halogenidfreier Gelatine. Die Lösung wurde alle 3 Tage neu angesetzt.

Prillösung: Eine 0,02%ige Lösung eines für unsere Zwecke speziell gereinigten, halogenidfreien, nicht im Handel befindlichen Präparats*. Die Prillösung hat gegenüber der Gelatinelösung den Vorteil, daß sie unbegrenzt haltbar ist.

Arbeitsvorschrift

Die vorzulegende Menge Silbernitratlösung wird nach Verdunklung des Raumes bei Rotlicht aus einer Bürette mit entsprechender Ablesegenauigkeit in das Titriergläschen eingefüllt, das bei kleinen Mengen am besten vorher mit 1 ml Wasser gefüllt war. Dabei soll die Bürettenspitze nur so weit in die Lösung eintauchen, daß die Bürette nach dem Einfließen der Lösung ohne Hängenbleiben eines Tropfens an der Spitze abgehoben werden kann. Anschließend werden 1 ml Pufferlösung und 0,5 ml Gelatine- bzw. Prillösung, so weit notwendig, zugefügt, ein sorgfältig gereinigtes Rührstäbchen hineingegeben, das Gläschen in einem Haltering aus Glas auf den Magnetrührer gestellt und mit Wasser bis zur Hälfte aufgefüllt. Das Volumen der Lösung beträgt dann insgesamt etwa 5 ml. Anschließend werden die vorher sorgfältig mit Wasser gespülten und mit reinem Filterpapier abgewischten Elektroden und die frisch mit Kaliumjodidlösung gefüllte und auf die Nullmarke eingestellte Bürette in die Lösung getaucht. Die vorher mit einem feuchten und einem trockenen Filterpapier sorgfältig abgewischte Spitze der Bürette soll etwa 1 cm tief in die zu titrierende Lösung tauchen. Dabei ist zu beachten, daß weder Bürettenspitze noch Elektroden weder untereinander noch mit der Gefäßwand Kontakt haben. Die Rührung wird nun eingeschaltet, wobei zu beachten ist, daß sie möglichst gleichmäßig bleibt, um Störungen in der Potentialeinstellung zu vermeiden. Die Kaliumjodidlösung wird zunächst in großen, in der Nähe des Äquivalenzpunktes in möglichst kleinen Dosen zugegeben und das Potential nach 1 bis 2 Minuten abgelesen. Da selbst durch die äußerst feine Kapillare der Bürettenspitze stets etwas Kaliumjodid in die zu titrierende Lösung nachdiffundiert, wird man insbesondere in der Nähe des Äquivalenzpunktes keine Konstanz in der Einstellung des Potentials erwarten. Man liest das Potential daher systematisch 2 Minuten nach Zugabe der Maßlösung ab, da gerade im Bereich der stärksten Potentialänderung ein Meßfehler von 10 mV praktisch keinen Fehler in der Endpunktbestimmung verursacht. Nach beendeter Titration werden die Elektroden aus dem Titrationsgefäß herausgehoben, sorgfältig abgespült und in einer KNO_3-$NaNO_3$-Lösung aufbewahrt. Die Bürette wird ebenfalls aus der austitrierten Lösung entfernt, ein Teil der nicht verbrauchten Maßlösung abgelassen, an der Spitze sorgfältig mit Filterpapier gereinigt und erneut gefüllt. Sie ist dann für die nächste Titration bereit.

* Wir danken der Firma Böhme, Fettchemie, auch an dieser Stelle für die Überlassung dieses Präparats.

Die Ermittlung des Äquivalenzpunktes erfolgt am besten graphisch nach der Methode von *Tubbs*[7]. Hat man bei mehreren Bestimmungen das ungefähre Äquivalenzpotential ermittelt, so kann man für nicht zu anspruchsvolle Bestimmungen, insbesondere bei höheren Silberkonzentrationen nur bis zu diesem titrieren und danach den Verbrauch der Maßlösung ermitteln. Wie aus Abb. 2 zu sehen ist, erhält man auch bei den niedrigsten Silberkonzentrationen noch gut auswertbare Titrationskurven.

Beleganalysen

Um die Empfindlichkeit und die Genauigkeit dieser potentiometrischen Silberbestimmung zu untersuchen, wurden nach obiger Arbeitsvorschrift einige Bestimmungen verschiedener Silberkonzentrationen durchgeführt.

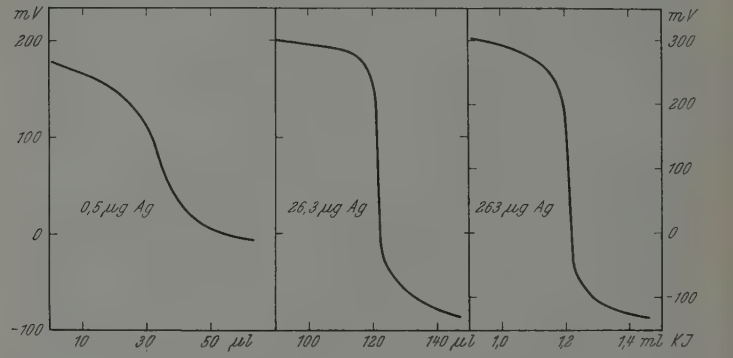


Abb. 2. Titrationskurven einiger Silberbestimmungen

In Tabelle 1 sind deren Ergebnisse zusammengestellt. Die Fehlerrechnung wurde nach der Methode der vereinfachten Statistik für eine geringe Anzahl von Beobachtungen von *Dean* und *Dixon*[8] durchgeführt. Wie die Tabelle zeigt, liegt die geringste Zuverlässigkeit bei Silbergehalten unter 1 µg bei 2,5%, bei höheren Silbergehalten bei 1% und weniger. Das empirisch bestimmte Äquivalenzpotential, Mittelwert aller Bestimmungen, liegt bei 73 mV.

Ein Vergleich der gefundenen Silberwerte mit den vorgelegten zeigt jedoch, daß die Differenz nicht in jedem Falle in den errechneten Zuverlässigkeitsgrenzen liegt. Dies dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, daß der Faktor insbesondere der sehr verd. Silbersalzlösungen eine geringe Neigung zur Abnahme mit der Zeit zeigt. Ein Vergleich dieser Methode mit der Titration nach *Kolthoff* und *Lingane* zeigt, daß bei gleicher Normalität der Lösungen der prozentuale Fehler

Tabelle 1. Beleganalysen für die Silberbestimmung

Äquivalenzpotential mV	µg Ag vorgelegt	µg Ag gefunden	Mittelwert µg	Zuverlässigkeit ± %	Stabilisator
80	525,8	525,6	526,1	0,10	Pril
42		526,0	± 0,5		
43		526,2			
70		526,5			
65	262,9	262,5	262,9	0,13	Gelatine
78		262,8	± 0,4		
62		262,9			
65		263,2			
79	161,8	161,7	162,0	0,31	Gelatine
72		161,8	± 0,5		
73		161,9			
72		162,1			
78		162,7			
78	108,1	108,2	108,4	0,26	Pril
57		108,2	± 0,3		
46		108,4			
78		108,6			
79		108,8			
79	41,72	41,73	41,61	0,53	Pril
82		41,47	± 0,22		
90		41,51			
97		41,77			
94		41,86			
65	20,62	20,40	20,47	0,42	Gelatine
80		20,40	± 0,09		
88		20,42			
74		20,54			
90		20,57			
79	15,68	15,73	15,80	0,57	Gelatine
66		15,74	± 0,09		
84		15,75			
82		15,87			
62		15,90			
76	10,51	10,50	10,54	0,50	—
71		10,51	± 0,05		
69		10,54			
72		10,55			
83		10,59			
67	7,13	7,13	7,14	0,20	—
72		7,13	± 0,02		
68		7,14			
67		7,15			
73		7,16			

(Fortsetzung der Tabelle 1)

Äquivalenz-potential mV	µg Ag vorgelegt	µg Ag gefunden	Mittelwert µg	Zuverlässigkeit ± %	Stabilisator
73	5,67	5,59	5,62	0,60	—
73		5,60	± 0,04		
62		5,60			
67		5,63			
72		5,66			
77	4,05	4,01	4,04	1,0	—
66		4,04	± 0,04		
68		4,04			
64		4,06			
75		4,08			
68	2,02	2,01	2,03	1,2	
71		2,01	± 0,03		
79		2,02			
78		2,03			
79		2,06			
79	1,01	0,94	0,96	2,5	—
75		0,95	± 0,03		
74		0,95			
70		0,97			
50		0,99			
66	0,51	0,49	0,50	2,0	—
73		0,49	± 0,01		
69		0,50			
68		0,50			
81		0,51			

etwa derselbe ist. Da das Volumen der Titrationslösung der vorliegenden Methode jedoch etwa 100mal kleiner ist, lassen sich auf einfache und schneller auszuführende Weise 100mal geringere Silbermengen bestimmen.

Die Bestimmung des Selens

Die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der potentiometrischen Silberbestimmung schien für eine Rücktitration des unverbrauchten Silbers zur Bestimmung des Selens zu genügen. Es blieb nur noch zu prüfen, ob sich die von uns früher im Makromaßstab ausgearbeiteten Bedingungen zur Fällung des Selens als Silberselenid auf die Mikromethode übertragen lassen.

Zunächst war der Einfluß von Hydrazinsulfat auf die Bestimmung des Silbers zu untersuchen, da die Reduktion des Selenits zum Selenid mit einem Überschuß des Reduktionsmittels durchgeführt wird. Bei der Bestimmung im Makromaßstab war ein solcher Einfluß nicht beobachtet

worden. Versetzt man jedoch die Silbersalzlösung, insbesondere bei kleinen Silberkonzentrationen mit Hydrazinsulfat, dessen Menge etwa dem bei der Reduktion unverbrauchten Überschuß entspricht, so erhält man bei der potentiometrischen Titration einen höheren Silbergehalt, als der vorgelegten Menge entspricht, was einen negativen Fehler bei der Selenbestimmung verursachen würde. Eine Reihe von Versuchen ergab, daß das überschüssige Hydrazinsulfat am besten durch längeres Erhitzen der Reaktionslösung auf 105° C zerstört werden kann. Da Reduktion und anschließende Titration am besten in dem gleichen Gefäß durchgeführt werden, erwiesen sich braune Spitzgläschen als besonders geeignet. Das Erhitzen der Gläschen zur Zerstörung des Hydrazinsulfats wurde daher in dem Aluminiumblock des Universalheizkörperstativs nach *Gorbach* bzw. in einem elektrisch geheizten Sandbad ausgeführt. Dabei ist jedoch unbedingt zu beachten, daß die Flüssigkeitssäule nicht über das Niveau des Aluminiumblocks bzw. über den Sand hinausragt. Die Probelösung darf jedoch nicht zu stark eindampfen, gegebenenfalls muß mit Wasser nachgefüllt werden. Eine Erhitzungsdauer von etwa 45 Minuten erwies sich unter den gegebenen Bedingungen am günstigsten. Ein längeres Erhitzen über 1 Stunde ergab zu kleine Silberwerte. Die gleichen Verhältnisse gelten auch bei Anwesenheit von Selen.

Beim Arbeiten im Makromaßstab hatten wir die Beobachtung gemacht, daß sich festes, feingepulvertes Hydrazinsulfat für die Reduktion des Selenits und die Ausfällung des Silberselenids besser eignet, als eine wäßrige Lösung. Die Untersuchungen im Mikromaßstab ergaben jedoch, daß bei dem geringen Volumen an Reaktionslösung auch mit einer Lösung gearbeitet werden kann, was den Vorteil hat, daß das Reduktionsmittel besser dosiert werden kann. Außerdem wurden bei der Verwendung einer Lösung bessere Ergebnisse bei Anwesenheit von Tellur erhalten.

Bei der Rücktitration des unverbrauchten Silbers ist ein Zusatz von Pril- bzw. Gelatinelösung notwendig, wenn die vorgegebene Silbermenge 100 μg überschreitet.

Die Reduktion des Selenits muß genau so wie die anschließende Rücktitration des unverbrauchten Silbers unter Ausschluß des Tageslichts bei Rotlicht bzw. in einem abgedunkelten Abzug erfolgen.

Apparatur

Zur potentiometrischen Rücktitration des Silbers wurde die eingangs beschriebene Apparatur verwendet. Bei Selenmengen über 100 μg wurden als Reduktions- und Titrationsgefäße Gläschen mit einem größeren Durchmesser (25 mm) verwendet, da bei den engeren der durch die Rührung emporgewirbelte Ag_2Se-Niederschlag an den Elektroden Potentialstörungen verursachte. Bei den größeren Gläschen konnte diese Störung durch Auseinanderrücken der Elektroden vermieden werden. Zum Erhitzen der Lö-

sungen erwies sich das Universalheizstativ nach *Gorbach* der Firma Haack, Wien, als besonders geeignet, für die größeren Gläschen ein elektrisch beheiztes Sandbad der Firma Rosenthal. Darüber befestigte Essen aus einem schwarz lackierten großen Trichter verhinderten den Lichtzutritt während des Erhitzens.

Reagenzien

Natriumselenitlösung: 789,9 mg eines im Hochvakuum mehrfach sublimierten Selens wurden mit konz. Schwefelsäure bis zur Bildung einer klaren Lösung abgeraucht, mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und in einem geeichten Meßkolben auf 1000 ml aufgefüllt. Durch entsprechendes Verdünnen dieser 0,01-n Lösung wurden 0,002-n, 0,001-n und 0,0001-n Lösungen hergestellt.

Natriumtelluritlösung: Es wurde eine 0,04-n Lösung verwendet, die durch Überführen von selenfreiem Tellur in TeO_2 und Auflösen in Natronlauge hergestellt wurde.

Hydrazinsulfatlösung: 2,5%ige Lösung in Wasser.

Arbeitsvorschrift

In das Reduktions- bzw. Titriergläschen mit der zu bestimmenden Selenitlösung, deren Volumen etwa 3 bis 5 ml (je nach der verwendeten Größe der Titriergläschen) betragen soll, wird zunächst ein Rührmagnet gegeben und anschließend bei Rotlicht, wie bei der Bestimmung des Silbers beschrieben, eine genau gemessene Menge der Silbernitratlösung entsprechender Verdünnung zugesetzt. Der Überschuß an Silber soll etwa das Eineinhalb- bis Zweifache der zur Ausfällung des Selens benötigten Menge betragen. Gegebenenfalls ist vor der eigentlichen Bestimmung mit einem aliquoten Teil eine Grobtitration zur Ermittlung des notwendigen Silberüberschusses durchzuführen. Es wird schließlich mit Wasser so weit aufgefüllt, daß die Flüssigkeitsoberfläche beim Erhitzen der Probe im Aluminiumblock oder im Sandbad gerade aus dem Block bzw. aus dem Sand herausragt. Die Gläschen werden anschließend in den auf eine etwas höhere Temperatur vorgeheizten Block bzw. in das Sandbad eingesetzt und auf 105° C erhitzt. Nach etwa 5 Minuten haben die Lösungen die Temperatur des Blocks bzw. des Sandbads und werden tropfenweise aus einer 0,2-ml-Pipette mit der Hydrazinsulfatlösung versetzt. Dazu wird das Gläschen aus dem Block genommen, auf dem Magnetrührer gut durchgerührt und die Lösung gleichzeitig zugetropft. Nach weiteren 15 Minuten wird die gleiche Operation wiederholt und nach weiteren 15 Minuten nochmals. Zur Zerstörung des überschüssigen Hydrazinsulfats wird anschließend weitere 45 Minuten bei der gleichen Temperatur erhitzt. Der Flüssigkeitsverlust muß während dieser Zeit ergänzt werden, jedoch möglichst nicht 5 Minuten vor bzw. nach Zugabe der Hydrazinsulfatlösung, um die Einwirkung des Reduktionsmittels nicht zu stören. Anschließend läßt man die reduzierte Lösung

Tabelle 2 Beleganalysen für die Selenbestimmung

µg Se vorgelegt	µg Se gefunden	Mittelwert µg	Zuverlässigkeit ± %	Abweichung %
0,395	0,400	0,394	1,8	+ 1,3
	0,396	± 0,07		+ 0,3
	0,390			— 1,3
	0,390			— 1,3
0,790	0,782	0,774	1,1	— 1,0
	0,774	± 0,009		— 2,0
	0,770			— 2,5
	0,770			— 2,5
1,58	1,60	1,59	1,4	+ 1,3
	1,60	± 0,02		+ 1,3
	1,59			+ 0,8
	1,57			— 0,9
3,98	4,00	3,97	1,0	+ 0,5
	3,99	± 0,04		+ 0,3
	3,98			0
	3,96			— 0,5
	3,92			— 1,5
11,94	11,96	11,87	0,9	+ 0,2
	11,84	± 0,09		— 0,8
	11,84			— 0,8
	11,84			— 0,8
26,10	26,41	26,23	0,9	+ 1,2
	26,33	± 0,34		+ 0,9
	26,27			+ 0,6
	26,22			+ 0,5
	25,94			— 0,6
79,9	80,4	80,1	0,5	+ 0,6
	80,3	± 0,4		+ 0,4
	80,0			+ 0,1
	79,9			0
	79,7			— 0,2
127,4	128,9	128,2	0,6	+ 1,2
	128,2	± 0,8		+ 0,6
	127,8			+ 0,3
	127,8			+ 0,3
156,5	156,9	156,2	0,4	+ 0,3
	156,6	± 0,7		+ 0,1
	156,0			— 0,3
	155,9			— 0,4
	155,6			— 0,6

erkalten, versetzt mit 1 ml Puffer- und 0,5 ml Pril- bzw. Gelatinelösung und titriert den Überschuß des Silbers sofort zurück. Bei Verwendung der größeren Gläschen muß das doppelte Volumen an Puffer-, Pril- bzw. Gelatinelösung zugefügt werden. Die Auswertung der Titrationskurven erfolgt wie bei der Titration der reinen Silberlösungen.

Beleganalysen

Nach obiger Vorschrift wurde eine größere Anzahl von Bestimmungen verschiedener Selenkonzentrationen ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Fehlerrechnung wurde wiederum nach *Dean* und *Dixon* ausgeführt. Ähnlich wie bei den Silberbestimmungen ist die Zuverlässigkeit der gefundenen Werte auch bei den kleinsten Selenmengen recht gut. Sie beträgt bis zu 2 μg Se etwa 2%, bei den mittleren und höchsten Selenkonzentrationen nur noch 1% und darunter. Die Abweichungen der gefundenen Werte von den vorgegebenen Mengen bewegen sich prozentual in ähnlichen Grenzen.

Damit hat sich die hier beschriebene Methode für die Bestimmung von Mikromengen Selen, insbesondere für den Bereich von 5 bis 150 μg als recht genau und zuverlässig erwiesen. Voraussetzung für die gute Reproduzierbarkeit der Bestimmungen sowie für ihre Genauigkeit ist jedoch ein entsprechendes Einarbeiten in die Methodik mit einer pedantischen Gewissenhaftigkeit in der Ausführung der dafür notwendigen Handgriffe sowie peinlichste Sauberkeit aller Geräte und Reinheit der Reagenzien. Die Methode eignet sich besonders für Reihenbestimmungen, da sie bei Vorhandensein der entsprechenden Geräte und Lösungen für die gleichzeitige Durchführung einer größeren Anzahl von Bestimmungen relativ wenig Zeit gegenüber einer Einzelbestimmung beansprucht. Ein gewisser Nachteil dieser Methode ist die Lichtempfindlichkeit der extrem verd. Silbernitratlösungen, sodaß ein Arbeiten bei Rotlicht erforderlich ist.

Von Interesse war auch die Bestimmung des Selens bei Anwesenheit von Tellur nach dieser Methode. Bei der Makromethode wurden selbst bei einem gegenüber dem Selen fünffachen Tellurüberschuß noch befriedigende Werte für das Selen erhalten. Dies konnte auch für die Mikrobestimmung bestätigt werden. Bei einer Reihe von Bestimmungen des Selens bei verschiedenen Selenkonzentrationen mit einem Verhältnis von Selen : Tellur wie 1 : 2, betrugen die Abweichungen von der vorgegebenen Menge nicht mehr als 1%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (*H. B.* für ein Stipendium) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

Es wurde eine potentiometrische Bestimmung von Mikromengen Selen ausgearbeitet, bei der das als Selenit vorliegende Selen bei Anwesenheit eines Überschusses einer bekannten Menge eingestellter Silbernitratlösung mit Hydrazinsulfat reduziert und als Ag_2Se ausgefällt wird. Die unverbrauchte Menge Silbernitrat wird durch potentiometrische Titration mit Kaliumjodid ermittelt und der Selengehalt nach der verbrauchten Menge Silber berechnet. Die für diese Methode notwendige potentiometrische Bestimmung von Mikromengen Silber mit Kaliumjodid wurde neu ausgearbeitet und wesentlich verbessert.

Summary

A method was developed for the potentiometric determination of micro quantities of selenium, in which the selenium present as selenite is reduced with hydrazine sulfate in the presence of an excess of known amount of standardized silver nitrate solution, and precipitated as Ag_2Se. The unused quantity of silver nitrate is measured by potentiometric titration with potassium iodide and the selenium content calculated from the amount of silver consumed. The potentiometric determination of micro amounts of silver by means of potassium iodide necessary for this method was worked out anew and considerably improved.

Résumé

On a mis au point un dosage potentiométrique de microquantités de sélénium, dans lequel, le sélénium se trouvant sous forme de sélénite, est réduit par le sulfate d'hydrazinium, en présence d'un excès connu d'une solution titrée de nitrate d'argent, puis précipité à l'état de Ag_2Se. La quantité de nitrate d'argent inutilisée est déterminée par titrage potentiométrique avec l'iodure de potassium et la quantité de sélénium est calculée d'après la quantité d'argent utilisée. Le dosage potentiométrique de microquantités d'argent par l'iodure de potassium, utilisé dans cette méthode, a été mis au point récemment et considérablement perfectionné.

Literatur

[1] *H. Bartels*, Dissertation, Kiel 1959.

[2] *H. Hahn* und *U. Viohl*, Z. analyt. Chem. **149**, 40 (1956).

[3] *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1524, 2457 (1936).

[4] *V. J. Shiner*, Jr., und *M. L. Smith*, Analyt. Chemistry **28**, 1043 (1956).

[5] *G. M. Kline*, *M. R. Meacham* und *S. F. Acree*, Bureau Standards J. Res. **8**, 101 (1932).

[6] *J. H. van der Meulen*, Chem. Weekbl. **31**, 333 (1934).

[7] *Ch. F. Tubbs*, Analyt. Chemistry **26**, 1670 (1954).

[8] *R. B. Dean* und *W. J. Dixon*, Analyt. Chemistry **23**, 636 (1951).

Analytisches Institut der Universität Wien

Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Titan in Stählen

Von

J. Korkisch

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Oktober 1960)

Ascorbinsäure läßt sich nach der von *Hines* und *Boltz*[1] angegebenen Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Titan, selbst wenn dieses in nur sehr geringer Konzentration vorliegt, heranziehen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist allerdings, daß das Titan nicht von den die Bestimmung störenden Elementen begleitet wird. *Korkisch* und *Farag*[2] konnten feststellen, daß relativ geringe Mengen an Vanadium, Molybdän und Uran die photometrische Bestimmung des Titans mit Ascorbinsäure stark stören, so daß eine unmittelbare Anwendung dieser Methode, das heißt ohne vorangehende Abtrennung des Titans. nicht möglich ist. Da sich das von *Korkisch* und *Arrhenius*[3] zur Abtrennung des Titans aus Meeressedimenten, Meteoriten usw. verwendete Trennungsprinzip auch auf titanhaltige Stähle anwenden läßt, ist es, wie nun gezeigt werden soll, leicht möglich, den Titangehalt von Ferrolegierungen zu bestimmen. Die hier beschriebene, einfache und rasche Methode ermöglicht nach Durchführung einer einzigen Ionenaustauschoperation die genaue Bestimmung des Titangehaltes. Das Titan wird am stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1 als negativ geladener Fluoridkomplex zusammen mit einer Reihe anderer, in Stählen üblicherweise auftretender Elemente, wie z. B. Vanadium, Molybdän, Zirkonium usw., festgehalten.

Da bei der darauffolgenden Elution mit perhydrolhaltiger 0,1-n Schwefelsäure jedoch nur Titan eluiert wird, ist die Trennung von den übrigen Elementen quantitativ, so daß das Titan im Eluat frei von allen Fremdionen spektrophotometrisch mit Ascorbinsäure bestimmt werden kann.

Experimenteller Teil

Reagenzien

Der stark basische *Anionenaustauscher* Dowex 1, X 8 (Siebfraktion 100 bis 200 mesh, Chloridform), wurde vor seiner Verwendung wie üblich gereinigt[4].

Aus einer 1-n schwefelsauren *Titansulfatlösung* mit photometrisch[5] bestimmtem Gehalt von 1 mg Ti/ml wurden Lösungen hergestellt, die 200 μg oder weniger Titan/ml 0,1-n Schwefelsäure enthielten.

Natriumfluoridlösung, 10%ig: NaF p. a. wird in 0,1-n Schwefelsäure gelöst. Die Lösung muß in einer Polyäthylenflasche aufbewahrt werden.

Aluminiumchloridlösung: 40 g $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ p. a. werden in 100 ml 1-n Salzsäure gelöst. 1 ml 44,7 mg Al.

Natriumacetat, 2,5-m.

Ascorbinsäure, rein (Wiener Heilmittelwerke).

Perhydrol.

Schwefelsäure, 6-n bzw. 0,1-n.

Alle Reagenzien wurden auf ihre Reinheit besonders hinsichtlich ihres Titangehaltes überprüft.

Apparaturen

Die zur Anreicherung und Abtrennung des Titans verwendeten Ionenaustauschersäulen wurden an anderer Stelle eingehend beschrieben[6,7].

Alle spektrophotometrischen Bestimmungen erfolgten mit dem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, unter Verwendung von 1-cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle. Die Messungen wurden bei einer Wellenlänge von 355 nm ausgeführt.

Arbeitsvorschrift

Eine gewogene Menge der Ferrolegierung, die 5 μg bis höchstens 10 mg Titan enthalten soll, wird nach einer der üblichen, zum Aufschluß titanhaltiger Legierungen geeigneten, sauren Aufschlußmethoden[8] in Lösung gebracht. Diese wird dann zur Trockne eingedampft und zur Entfernung von Chloriden und/oder Nitraten mit Schwefelsäure abgeraucht. Der trockene Sulfatrückstand wird in überschüssiger konz. Flußsäure gelöst und in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Dieser Rückstand wird portionsweise in insgesamt 100 ml 0,1-n Schwefelsäure, die 10 ml der Natriumfluoridlösung enthält, unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und in ein Becherglas gebracht. Sollte eine größere Menge ungelöst bleiben (schwerlösliche Sulfate bzw. Fluoride), so muß der nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure erhaltene Sulfatrückstand mit 5 ml Aluminiumchloridlösung versetzt und nach Zugabe überschüssiger konz. Flußsäure auf dem Wasserbad

zur Trockne eingedampft werden. Dieser Rückstand wird erneut mit Flußsäure eingedampft und wie oben beschrieben weiter verarbeitet. In diesem Fall wird allerdings auch ein unlöslicher Rückstand erhalten, der jedoch kein Titan adsorbiert enthält[3]. Nach Ablauf von 12 bis 24 Stunden wird durch ein geeignetes Filter filtriert und mit 20 bis 50 ml 0,1-n Schwefelsäure, die 2 bis 5 ml Natriumfluoridlösung enthält, nachgewaschen.

Das Ionenaustauscherharz (Dowex 1) wird durch Behandlung mit 50 bis 70 ml 6-n Schwefelsäure in die Sulfatform übergeführt. Hierauf wird mit 50 ml dest. Wasser und 50 ml 0,1-n Schwefelsäure nachgewaschen.

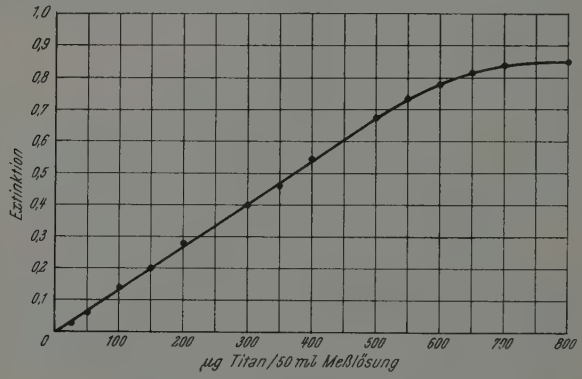


Abb. 1

Das nach obigen Angaben erhaltene titanhaltige Filtrat wird dann mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die vorbehandelte Säule fließen gelassen, wobei das Titan als negativ geladener Fluoridkomplex vom Harz festgehalten wird.

Hierauf wird das Harzbett portionsweise mit insgesamt 100 ml 0,1-n Schwefelsäure, die 10 ml Natriumfluoridlösung enthält, und dann mit 20 bis 30 ml fluoridfreier 0,1-n Schwefelsäure gewaschen.

Anschließend wird das Titan mit 50 bis 100 ml (je nach der zu erwartenden Titanmenge) 0,1-n Schwefelsäure, die 5 ml Perhydrol/50 ml enthält, als gelb gefärbter Titanperoxysulfatkomplex eluiert, wobei die anderen mitadsorbierten Elemente am Harz verbleiben. Das Ende der Elution ist daran kenntlich, daß das austropfende Eluierungsmittel nicht mehr gelb gefärbt ist. Da sich wasserstoffperoxydhaltige Lösungen leicht zersetzen und so zur Bildung von Sauerstoffblasen in der Säule Anlaß geben, soll die Elution tunlichst unterhalb der Zimmertemperatur durchgeführt werden.

Das titanhaltige Eluat (oder ein aliquoter Teil, wenn mehr als 500 μg Titan anwesend sind) wird in einer Platinschale auf dem Wasserbad eingedampft, wobei die Schale zuerst so lange mit einem Uhrglas bedeckt wird, bis sich das ganze Wasserstoffperoxyd zersetzt hat. Hierauf wird die zurückbleibende Schwefelsäure vorsichtig abgeraucht und der aus reinstem Titansulfat bestehende Rückstand durch Glühen (etwa 1 Minute) in Titandioxyd übergeführt. Dann werden einige Milliliter konz. Flußsäure in die Schale gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der aus Titanfluorid bestehende Rückstand wird dann portionsweise in insgesamt 20 ml 1-n Salzsäure gelöst und dabei gleichzeitig in einen 50-ml-Meßkolben gebracht. [Werden geringe Titanmengen erwartet (unter 50 μg), so müssen 10-ml-Meßkolben verwendet und die Menge der Reagenzien entsprechend vermindert werden. Außerdem müssen die den gemessenen Extinktionswerten entsprechenden Titanmengen bei Verwendung der in Abb. 1 gezeigten Eichkurve durch 5 dividiert werden.] Dieser Lösung werden 5 ml Aluminiumchloridlösung zur vollständigen Maskierung der Fluoridionen zugesetzt. Dann wird mit 12,5 ml 2,5-m Natriumacetatlösung versetzt, wodurch die Lösung ein p_H von etwa 3,8 annimmt, und mit 5%iger Ascorbinsäurelösung, die durch Zugabe von 2,5-m Natriumacetatlösung ebenfalls auf ein p_H von 3,8 eingestellt wurde, zur Marke aufgefüllt. Die Extinktion der gefärbten Lösung wird gegenüber dest. Wasser bei einer Wellenlänge von 355 nm gemessen und aus der Eichkurve (Abb. 1) der Titangehalt der Meßlösung ermittelt.

Resultate

Nach der angegebenen Arbeitsvorschrift wurde der Titangehalt von fünf Legierungen (s. Tabelle 1) ermittelt. Die Genauigkeit der Methode sowie die Vollständigkeit der Aufschluß- und Trennungsoperationen wurde in der Weise überprüft, daß der Einwaage der betreffenden Ferrolegierung jeweils 200 μg Titan zugesetzt und die Analyse wiederholt wurde.

Tabelle 1

Ferrolegierung	μg Titan/g		Differenz
	vor Zusatz	nach Zusatz	
Ferrosilicium	300	495	195
Chrom-Nickelstahl I	2500	2700	200
„ „ II	1960	2170	210
„ „ III	1120	1320	200
„ „ IV	250	450	200

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich (Spalte 2 und 3) ist, konnten in allen Fällen durchaus befriedigende Ergebnisse erzielt werden, das heißt die

zugesetzte Titanmenge wurde als Differenz (Spalte 4) praktisch immer quantitativ wiedergefunden.

Eine Störung der oben beschriebenen Arbeitsmethode ist nur dann zu erwarten, wenn die Legierungsprobe sehr große Mengen (Milligrammmengen) mitadsorbierbarer Elemente, wie Zirkonium, Wolfram, Molybdän und Vanadium, enthält. In solchen Fällen muß dem sauren Aufschluß ein basischer (z. B. mit Soda) folgen, wodurch Wolfram, Molybdän und Vanadium abgetrennt werden können, während Titan, Eisen usw. als Hydroxyde zurückbleiben, die dann wie schon früher beschrieben weiterbehandelt werden[3]. Die Säule kann nach der Elution des Titans wiederverwendet werden, nachdem sie mit 50 ml 0,1-n Schwefelsäure, 50 ml 4-n Salzsäure und den zu ihrer Vorbehandlung verwendeten Lösungen gewaschen wurde, vorausgesetzt, daß sie nicht zu viel Vanadium oder Molybdän enthält (grüngelbe Färbung des unteren Teils des Harzbettes). Es ist allerdings ratsam, für jede Analyse frisches Harz zu verwenden. Da von einem Analytiker bis zu zehn Säulenoperationen gleichzeitig durchgeführt werden können, dürfte sich das hier beschriebene Verfahren für Serienanalysen in der Stahlindustrie eignen.

Zusammenfassung

Es wird eine rasche und sehr genaue Methode zur Bestimmung von Titan in Ferrolegierungen beschrieben. Nach dem sauren Aufschluß des Untersuchungsmaterials wird das Titan durch Adsorption als negativ geladener Fluoridkomplex am stark basischen Anionenaustauscher Dowex 1, X 8, von den seine Endbestimmung störenden Elementen getrennt. Die Elution des Titans wird mit wasserstoffperoxydhaltiger 0,1-n Schwefelsäure ausgeführt. Die quantitative Endbestimmung im Eluat erfolgt spektrophotometrisch mit Ascorbinsäure.

Summary

A rapid and very exact method is described for determining titanium in ferro-alloys. After the sample has been decomposed with acids, the titanium is separated from the elements which interfere with its final determination through adsorption as negatively charged fluoride complex on strongly basic ion exchanger Dowex 1, X 8. The elution of the titanium is accomplished with 0.1 *N* sulfuric acid containing hydrogen peroxide. The final quantitative determination in the eluate is made spectrophotometrically with ascorbic acid.

Résumé

On décrit une méthode rapide et très exacte de dosage du titane dans les ferro-alliages. Après attaque acide de la substance mise en œuvre, on sépare le titane des éléments gênant son dosage final, par adsorption à l'état de complexe fluoré chargé négativement sur Dowex 1, X 8, échangeur anionique fortement basique. On a réalisé l'élution du titane avec de l'acide sulfurique 0,1 *N* contenant de l'eau oxygénée. On a effectué le dosage final dans l'éluat par spectrophotométrie avec l'acide ascorbique.

Literatur

[1] *E. Hines* und *D. F. Boltz*, Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952).
[2] *J. Korkisch* und *A. Farag*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 659.
[3] *J. Korkisch* und *G. Arrhenius*, Analyt. Chemistry, im Druck.
[4] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1953.
[5] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. 2nd Ed. New York: Interscience. 1950. S. 512.
[6] *J. Korkisch*, *A. Farag* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 415.
[7] *J. Korkisch*, *M. R. Zaky* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 485.
[8] *W. Fresenius* und *G. Jander*, Handbuch der analytischen Chemie. III. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band IVb. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1950. S. 16.

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz

Über Magnesiumbestimmungen durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie

Von

Wolfgang Leithe und **Andreas Hofer**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 30. Juli 1960)

Die Atomarabsorptions-Spektrophotometrie, eine neue Variante der Flammenphotometrie, wurde erstmalig von *A. Walsh*[1] als analytisches Verfahren vorgeschlagen und von *B. J. Russel, J. P. Shelton* und *A. Walsh*[2] hinsichtlich apparativer Einzelheiten beschrieben. Durch Versprühen der Probelösung in eine Flamme werden freie Atome des zu bestimmenden Elementes im Grundzustand erhalten. In diese Flamme wird nun Licht aus einer Hohlkathodenlampe eingestrahlt, deren Kathode aus dem zu bestimmenden Metall angefertigt ist. Infolge von Resonanzeffekten tritt teilweise Absorption der Strahlung durch die aus der Probe stammenden Atome ein, wodurch die Intensität der aus der Flamme austretenden gegenüber der eintretenden Strahlung entsprechend der Konzentration des zu bestimmenden Elementes vermindert wird. Das aus der Flamme austretende Licht wird mit Hilfe eines Spektrophotometers spektral zerlegt und das Intensitätsverhältnis einer geeigneten Spektrallinie bei An- und Abwesenheit des zu bestimmenden Elementes in der Flamme photometrisch als Extinktion gemessen.

Derzeit sind für etwa 20 verschiedene Metalle Hohlkathodenlampen samt den dazugehörigen stabilisierten Netzanschlußgeräten neben geeigneten Flammenzusatzgeräten und Spektrophotometern im Handel*. Von mehreren Autoren wurde über Erfahrungen mit dieser Methode zur analytischen Bestimmung einiger dieser Metalle berichtet. *R. Lockyer* und *G. E. Hames*[3] beschrieben die quantitative Bestimmung verschiedener Edelmetalle (Silber, Gold, Platin, Rhodium, Palladium), *J. A. F. Gidley*

* Firma Hilger & Watts, London.

und *J. T. Jones*[4] die von Zink in metallurgischen Materialien, *D. J. David*[5] die von Zink, Calcium und anderen Elementen in Pflanzen, und *J. E. Allan*[6] von Eisen und Mangan in Pflanzen und Bodenextrakten. *A. C. Menzies*[7] veröffentlichte eine zusammenfassende Studie über die physikalischen und chemisch-analytischen Grundlagen und die bisher vorliegenden Erfahrungen. Die Autoren verweisen gegenüber der Emissionsflammenphotometrie auf den besonderen Vorteil relativ seltener und meist geringer Störeinflüsse durch Nachbarelemente (Kationen und Anionen) und sehen auch den Einfluß der Flammentemperatur als geringfügig an.

Über die Anwendung der Atomarabsorption zur *Magnesium*bestimmung insbesondere in biologischen Materialien, wie Pflanzenaschen, Bodenextrakten und Seren, hat *J. E. Allan*[8] einige Angaben veröffentlicht (s. auch *J. B. Willis*[9] zur Analyse von Blutseren, sowie *D. J. David*[5]), wobei er als Brenner eine Lundegardh-Type mit Acetylen-Luft verwendete. Störungen durch Kalium, Calcium, Sulfat und Phosphat wurden von ihm nicht beobachtet, dagegen traten erhebliche Depressionen durch Aluminium auf.

Wir haben nun methodische Studien zur atomarabsorptiometrischen Magnesiumbestimmung in technischen Materialien, wie Kalkstein, Gips, Zement, Ofenmehlen der Zementerzeugung und Schlacken, aufgenommen, da eine schnelle und hinlänglich genaue Durchführung dieser Analyse bei den genannten Stoffen von großem praktischen Interesse ist, zumal die bisherigen naßchemischen Analysenverfahren in der Regel die Abtrennung zahlreicher störender Elemente notwendig machen und daher recht langwierig sind.

Als Meßeinrichtung bedienten wir uns einer von der Firma Hilger & Watts freundlicherweise zur Verfügung gestellten Anordnung, bestehend aus Hohlkathodenlampe (Magnesium bzw. Magnesium-Aluminium*) samt stabilisierten Netzteilen, Flammenzusatz (Langbrenner für Leuchtgas) und Sprühkammer sowie einem „Uvispec"-Spektralphotometer. Die Reproduzierbarkeit von Parallelmessungen war befriedigend (Standardabweichung $s = \pm 0{,}0022$ Extinktionseinheiten, 0,001 Extinktionseinheit entspricht im geradlinigen Verlauf der Eichkurve 0,007 μg Magnesium je ml).

Dagegen mußten wir bei der Anwendung der vorgesehenen Leuchtgasflamme als weitere Störeinflüsse die von Sulfat- und Phosphation etwa in der Größenordnung der Wirkung des Aluminiums feststellen; Calcium und Kalium blieben ohne Wirkung. Das Ausmaß der Störeinflüsse von

* Wir hatten zunächst vermutet, daß der Störeinfluß des Aluminiums optisch durch die Verwendung einer Duraluminium-Hohlkathodenlampe bei *Allan* bedingt sein könnte; die Vermutung hat sich aber nicht bestätigt, da auch bei Verwendung einer Lampe aus Magnesium der gleiche Störeffekt auftritt.

Phosphat- und Sulfation erwies sich als merklich von den Strömungsgeschwindigkeiten in der Flamme und der Höhe des durchtretenden Strahlenganges abhängig. Sie traten auch bei Verwendung einer anderen Brennertype (Brennerkopf für Leuchtgas zum Flammenphotometer der Firma Lange) auf.

Erst als wir entsprechend den Angaben von *Allan* an Stelle von Leuchtgas eine Acetylen-Luft-Flamme (ein Brennerkopf zum Flammenphotometer der Firma Lange) verwendeten, fielen die Störeffekte von Sulfat- und Phosphation weg. Entsprechend dem runden Querschnitt der Flamme ist die Reproduzierbarkeit noch etwas besser (Standardabweichung $s = \pm 0{,}0018$ Extinktionseinheiten), die Empfindlichkeit aber entsprechend dem kleineren Querschnitt geringer (0,04 μg Mg je ml und 0,001 Extinktionseinheit).

Der Brenner war so justiert, daß der Strahl der Hohlkathodenlampe die Flamme etwa 5 mm ober dem inneren blauen Kegel passierte.

Bezüglich des bereits von *Allan*[8] beschriebenen Störeffektes des Aluminiums, der namentlich bei aluminiumreichen technischen Produkten, wie Zement und Schlacken, sehr hinderlich gewesen wäre, konnten wir im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen feststellen, daß dieser Effekt schon bei Anwesenheit relativ geringer Mengen Calcium- oder Sulfation nicht mehr auftritt (s. Tabelle 1). Sofern diese Ionen nicht bereits in der Probe selbst in ausreichender Menge vorhanden sind, können sie der Probe (für Ca etwa in der gleichen Menge, für SO_4 etwa in der zehnfachen Menge des zu erwartenden Aluminiums) zugesetzt werden, wobei ein mäßiger Überschuß keinen Einfluß auf den Meßwert hat. Kieselsäure, die nach *Menzies* eine Depression der Magnesiumwerte bewirkt, ist entweder durch mehrmaliges Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure-Gemisch — gleichzeitig mit dem Löslichmachen etwaiger silikatischer Magnesiumverbindungen — oder im Falle löslicher Silikate (Zement) durch Abrauchen mit Salzsäure und Filtration zu entfernen.

Da die Eichkurve (s. Abb. 1) nur in einem Bereich relativ niedriger Magnesiumkonzentrationen linear ist (im Falle des hier verwendeten Acetylenrundbrenners bis zu 15 μg Mg/ml) und darüber hinaus merklich flacher verläuft, sollen die zur Messung vorbereiteten Lösungen so verdünnt sein, daß die Extinktionen im Bereich von etwa 0,100 bis 0,350 liegen.

Abgesehen von dem groben Störeffekt des Aluminiums, der durch Ca- oder SO_4-Ionen leicht beseitigt werden kann, ist noch mit geringfügigeren Abweichungen bei Zusätzen größerer Säuremengen gegenüber der Eichkurve mit reinen Magnesiumsalzen zu rechnen, die vermutlich nicht durch Störungen der Atomarabsorption des Magnesiums, sondern eher durch abweichende Viskositäten und Kapillaritäten (Feinheit und Geschwindigkeit der Zerstäubung) hervorgerufen sind und insbesondere von zwecks Lösung der Probe zugesetzter Salz- oder Salpetersäure her-

rühren. Will man möglichst genaue Resultate erzielen, so empfiehlt sich der Zusatz der gleichen Menge freier Säure auch zur Eichlösung der reinen Magnesiumsalzlösung. Es spielt hierbei keine Rolle, ob das Magnesium als Sulfat, Nitrat oder Chlorid vorliegt.

Der oben erwähnten Standardabweichung von $s = \pm 0{,}0018$ bei parallelen Extinktionswerten entspricht eine mit 95%iger Sicherheit gegebene Erfassungsgrenze von $\pm 0{,}14\,\mu g$ Magnesium je Milliliter Lösung. Bei einer gut meßbaren Extinktion von etwa 0,250, die $10\,\mu g$ Magnesium je Milliliter entspricht, ergibt sich somit ein Variationskoeffizient von

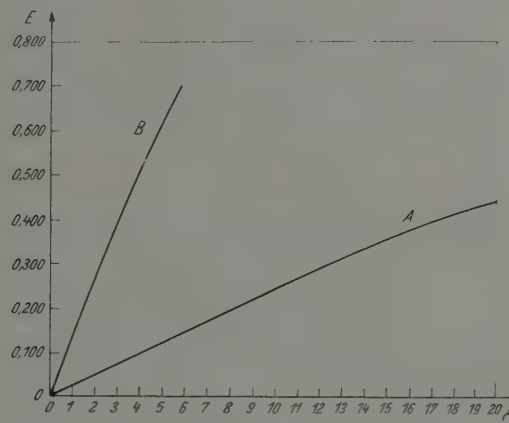


Abb. 1. Eichkurven mit $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in Wasser. Kurve *A*: Acetylenbrenner und Zerstäuber der Firma Dr. B. Lange. Kurve *B*: Leuchtgas-Langbrenner und Zerstäuber der Firma Hilger & Watts

etwa $\pm$ 1% (bezogen auf 100% Magnesium), der bei reinen Magnesiumsalzlösungen ohne größere Mengen von Fremdbestandteilen auch eingehalten werden kann. Bei Stoffgemischen aus der Praxis ist eine derartige Übereinstimmung wegen der oben genannten, wenn auch an sich verhältnismäßig geringen Störeffekte der Lösungspartner allerdings nicht immer erreichbar, insbesondere da die naßchemischen Standardanalysenmethoden bei derartigen komplexen Materialien ihrerseits in der Praxis mit merklichen Fehlern behaftet sind. Im Durchschnitt der im Bereich von 1 bis 3% Mg ausgeführten Analysen hat sich eine Standard-Abweichung von $\pm$ 0,07% gegenüber den auf naßchemischem Weg erhaltenen Werten ergeben.

Der Zeitbedarf für eine atomarabsorptiometrische Magnesiumbestimmung ist im wesentlichen durch die Herstellung der Probelösung bestimmt, da keine Nebenbestandteile abzutrennen sind. Die Messung der Lösung sowie die Berechnung der Analysenresultate (graphisch oder

durch rechnerische Interpolation aus den Eichwerten) sind denkbar schnell und einfach. Langwierige Eichverfahren mit analog zusammengesetzten Testmischungen erwiesen sich als nicht nötig.

Den Erfordernissen der praktischen Analyse ist somit durch die atomarabsorptiometrische Methode weitgehend entsprochen.

Apparatur und Meßtechnik

Hohlkathodenlampe der Firma Hilger & Watts, Kathodenmaterial Magnesium, samt stabilisiertem Netzanschlußgerät. Die Magnesiumlampe wurde konstant mit 12 mA betrieben. Brenner und Zerstäuber: für Leuchtgas der Langbrenner und Zerstäuber der Firma Hilger & Watts mit 8 l Leuchtgas/min und 10 l Luft/min (im Rotameter gemessen). Für Acetylen der Brenner und Zerstäuber zum Flammenphotometer der Firma Dr. B. Lange, Berlin, Modell II. Luftmenge 4,1 l/min, Acetylen 0,7 l/min. (Zur Justierung der Flamme s. oben.)

Spektrophotometer „Uvispec" der Firma Hilger & Watts; gemessen wurde die Linie 2852 Å bei einer Spaltbreite von 0,30 mm. Es wurden jeweils Doppelmessungen durchgeführt, nach je sechs Messungen wurden Dunkelstrom und 100% Durchlässigkeit mit dest. Wasser nachkontrolliert.

Die Standardabweichung der paarweisen Einzelmessungen vom Mittelwert betrug mit dem Hilger-Zerstäuber (Leuchtgas) $s = \pm 0{,}0022$, mit dem Lange-Brenner (Acetylen) $s = \pm 0{,}0018$. Anderseits ist die Empfindlichkeit der erstgenannten Anordnung wesentlich größer [0,001 Einheit der Extinktion entspricht in der Leuchtgasflamme 0,007 μg, in der Acetylenflamme 0,04 μg Mg/ml (s. Abb. 1)]. Es wurde nur der lineare Teil der Meßkurve, das ist bei Acetylen bis etwa 0,35 Extinktionseinheiten, verwendet.

Zu jeder Versuchsreihe (etwa jeden Tag) wurde eine neue Eichkurve angefertigt. Hierzu dienten Lösungen von 2,5 bis 20 μg Mg/ml aus $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$, die gegebenenfalls die zur Lösung der Probe aufgewendete Menge Salz- oder Salpetersäure (in der Regel 10 ml 6-n HCl auf 100 ml Lösung) enthielten.

Die Resultate wurden entweder graphisch aus den Eichkurven oder durch rechnerische Interpolation aus den Eichwerten erhalten.

Versuche zur Frage der Störung durch Nachbarelemente (Acetylenflamme)

Keine außerhalb der Fehlergrenze liegenden Abweichungen ergaben folgende, in Mengen von 10 bis 100 μg je Milliliter Lösung zugesetzte Ionen: Na^+, Ca^{2+}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}; ferner 15 g Ammoniumacetat auf 100 ml Lösung.

Tabelle 1. Störeinfluß des Aluminiums und seine Beseitigung durch Zusatz von Ca^{2+}- bzw. SO_4^{2-}-Ionen

Extinktionen in Prozenten der Werte der reinen Eichkurve (Abb. 1, Kurve *A*)

µg Mg/ml	µg Zusatzstoff/ml					
	8 Al	16 Al	40 Al	100 Al	16 Al + 50 SO_4	16 Al + 100 SO_4
2,5	81	81	78		76	100
5	89	84	77	74	79	98
7,5	90	86	79		85	100

µg Mg/ml	µg Zusatzstoff/ml				
	40 Al + 5 Ca	40 Al + 10 Ca	40 Al + 20 Ca	40 Al + 50 Ca	40 Al + 100 Ca
2,5	90	99	103	103	104
5	86	94	100	101	101
7,5	85	96	99	100	99

Tabelle 2. Einfluß freier Salzsäure

Extinktionen in Prozenten der säurefreien Eichkurve (Abb. 1, Kurve *A*)

(5 und 10 µg Mg je Milliliter Säure der angegebenen Normalität)

µg Mg/ml	Normalität					
	–	0,06	0,12	0,3	0,6	3
5	100	96	95	94	92	85
10	100	94	92	90	89	82

Durchführung und Ergebnisse, praktische Analysen

Magnesiumsulfat ($MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$) techn.

Soll 10,5% Mg (Komplexometrie)
gef. 10,3% Mg $\pm$ 0,14%

Mg-Band in 10 ml HNO_3 (1 : 1) auf 100 ml
gef. 99 $\pm$ 1%

Kleine Mengen Mg-Salz (µg/ml)

Soll 0,5 µg/ml	1,0	2,0
gef. 0,6	1,1	2,06

Wasseranalysen

Wasserprobe mit dest. Wasser auf das zehnfache Volumen verdünnt

Soll (Komplexometrie)	26,4 mg/l	11,8 mg/l
gef.	26,4	11,9

Kalkstein

a) Ohne Aufschluß (Magnesium nur im säurelöslichen Anteil)

0,1 g Probe wurde zweimal mit je 10 ml konz. Salzsäure am Sandbad zur Trockne eingedampft, mit 20 ml 6-n Salzsäure aufgenommen, auf 200 ml aufgefüllt und davon etwa 50 ml zur Messung abfiltriert.

b) Mit Flußsäureaufschluß (Gesamtmagnesium)

0,1 g Probe wurde angefeuchtet, mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und 5 ml 40%iger Fluorwasserstoffsäure am Sandbad bis zur Bildung von Schwefelsäurenebeln eingedampft, der Vorgang mit weiteren 5 ml Flußsäure wiederholt und am Sandbad bis zum Aufhören der Nebelbildung getrocknet. Der Rückstand wurde mit 5 ml 6-n Salzsäure aufgenommen und nochmals fast zur Trockne eingedampft, mit 10 ml 6-n Salzsäure aufgenommen, verdünnt, wenn nötig filtriert, und auf 100 ml aufgefüllt. Wenn die gemessene Extinktion über den linearen Teil der Eichkurve (über 0,35) hinausgeht, ist noch weiter zu verdünnen, der Säuregehalt entsprechend einer etwa 0,6-n Salzsäure aber beizubehalten.

Analysen	Soll (naßchemisch)	1,75	0,29	0,74	zirka 0,06		1,87
	gef.	1,76	0,30	0,75	0,16		1,96

Magnesit, geglüht	Soll (naßchemisch)	41,4
	gef.	41,6

Gips und Anhydrit

Durchführung des Aufschlusses wie unter Kalkstein b)

Soll (komplexometrisch)								
	2,14	2,14	2,59	1,78	1,90	1,71	2,06	3,94
gef.	2,21	2,12	2,71	1,86	1,94	1,75	2,01	4,0

Schlacken

Aufschluß wie bei Kalkstein b)

Soll (naßchemisch)	3,45	2,87	5,37	8,87	2,12	1,68
gef.	3,18	2,84	5,31	8,96	2,06	1,55

Zement-Rohmehle (Gips-Schwefelsäureverfahren)

Aufschluß wie bei Kalkstein b)

10 Proben, Standard-Abweichung gegen Sollwert (komplexometrisch)

$\pm$ 0,07% Mg

Zement

Herstellung der Lösung wie bei Kalkstein a) (ohne Aufschluß)

Soll (komplexometrisch)	2,58	1,01	0,87	0,86	1,94
gef.	2,56	1,09	1,00	0,84	1,92

Pflanzenaschen

Der Veraschungsrückstand wird mit 6-n HCl angefeuchtet, am Sandbad fast zur Trockne eingedampft, mit 10 ml 6-n HCl aufgenommen, auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und ein zur Messung notwendiges Volumen abfiltriert.

Soll (komplexometrisch)	0,26	0,38	0,26	0,37	0,30	0,35
gef.	0,26	0,31	0,24	0,35	0,31	0,36

Bodenproben

Auszüge mit Königswasser werden abgeraucht, der Rückstand mit 10 ml konz. Salzsäure erwärmt, mit zirka 60 ml Wasser verdünnt, filtriert, das Filtrat auf 500 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 10 ml 6-n Salzsäure aufgenommen, auf 100 ml mit Wasser aufgefüllt und gemessen.

Soll (komplexometrisch)									
	1,02	0,92	0,96	0,76	0,74	0,94	0,83	2,46	2,46
gef.	0,95	0,88	0,95	0,62	0,64	0,85	0,75	2,33	2,67

Der Firma Hilger & Watts, London, danken wir für die leihweise Überlassung der Meßapparatur, der Direktion der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

Zusammenfassung

Die Anwendung der Atomarabsorptions-Flammenphotometrie zur Magnesiumbestimmung in industriell wichtigen Materialien, wie Kalkstein, Gips, Zement, Schlacken usw., wird beschrieben. Störeffekte von Aluminium können durch Zugabe von Calcium- oder Sulfation beseitigt werden. Freie Säuren in der Probelösung sind zu berücksichtigen. Verwendet man statt der Acetylenflamme eine Kokereigas-Luftflamme, so zeigen noch weitere Ionen (PO_4^{3-} und SO_4^{2-}) Störeinflüsse.

Die erreichbare Genauigkeit ist für praktische Zwecke sehr befriedigend, bei kleinen Magnesiumgehalten von 1 bis 3% betragen die Abweichungen von den Ergebnissen naßchemischer Verfahren meist weniger als 0,07%.

Summary

The use of atom absorption-flame photometry for determining magnesium in industrially important materials, such as limestone, gypsum, cement, slags, etc., is described. The interference effects of aluminium can be averted by adding calcium or sulfate ion. Free acids in the test solution must be taken into account. If a coke-oven gas-air flame is used in place of the acetylene flame, still other ions (PO_4^{3-} and SO_4^{2-}) do not interfere.

The attainable accuracy is quite satisfactory for practical purposes. With slight contents of magnesium (1 to 3%) the deviations from the results given by chemical wet methods are usually less than 0.07%.

Résumé

On décrit l'application de la photométrie de flamme par absorption atomique au dosage du magnésium dans les principaux matériaux industriels comme la pierre à chaux, le gypse, le ciment, les scories, etc. On peut éliminer les interférences dues à l'aluminium par addition d'ions calcium ou sulfate. Il faut tenir compte des acides libres de la solution échantillon. Si l'on emploie à la place de la flamme acétylénique une flamme gaz de cokerie-air, on écarte encore davantage les influences des ions gênants (PO_4^{3-} et SO_4^{2-}).

L'exactitude à laquelle on parvient est très satisfaisante pratiquement, pour les petites teneurs en magnésium de 1 à 3%, les écarts entre les résultats fournis par les procédés chimiques par voie humide ne dépassent pas, la plupart du temps, 0,07%.

Literatur

[1] *A. Walsh*, Spectrochim. Acta **7**, 108 (1955).
[2] *B. J. Russel, J. P. Shelton* und *A. Walsh*, Spectrochim. Acta **8**, 317 (1957). *G. F. Box* und *A. Walsh*, Spectrochim. Acta **16**, 255 (1960).
[3] *R. Lockyer* und *G. E. Hames*, Analyst **84**, 385 (1959).
[4] *J. A. F. Gidley* und *J. T. Jones*, Analyst **85**, 249 (1960).
[5] *D. J. David*, Analyst **83**, 655 (1958); **84**, 536 (1959).
[6] *J. E. Allan*, Spectrochim. Acta **10**, 800 (1959).
[7] *A. C. Menzies*, Analyt. Chemistry **32**, 897 (1960).
[8] *J. E. Allan*, Analyst **83**, 466 (1958).
[9] *J. B. Willis*, Nature **184** (Suppl. No. 4), 186 (1959); Spectrochim. Acta **16**, 259 (1960); Calcium und Magnesium 273 (1960).

Aus dem Hauptlaboratorium der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft, Linz

Über Magnesiumbestimmungen durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie

II. Bestimmung des Magnesiums in Aluminium-Legierungen

Von

Wolfgang Leithe und **Andreas Hofer**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Oktober 1960)

Von den Legierungen des Magnesiums haben insbesondere die mit Aluminium als Hauptbestandteil technisches und analytisches Interesse. Für die rasche und genaue Bestimmung des Magnesiums in derartigen Legierungen über die Atomarabsorptions-Flammenphotometrie sind nach den in der vorhergehenden Veröffentlichung[1] beschriebenen Erfahrungen insbesondere zwei Störelemente von Bedeutung, das Aluminium und das Silicium.

Die Störung durch Aluminium

Die störende Wirkung des Aluminiums wurde bereits von *J. E. Allan*[2] festgestellt. In der vorhergehenden Mitteilung haben wir als einfaches Mittel zur Beseitigung dieser Störung den Zusatz einer dem vorhandenen Aluminium etwa gleichen Menge *Calcium*-Ion angegeben; dieser Zusatz ist noch bei Vorliegen des 15fachen Überschusses an Aluminium gegenüber Magnesium voll wirksam.

Es ergab sich nun zunächst, daß selbst ein etwa tausendfacher Überschuß an Aluminium über das vorhandene Magnesium seinen störenden Einfluß auf die Atomarabsorption des Magnesiums bei Zusatz der — auf Aluminium bezogenen — zweieinhalbfachen Menge Calcium (als Chlorid) verliert, wie aus Abb. 1, Kurve *III*, zu entnehmen ist.

Die Beseitigung dieses Einflusses des Aluminiums durch eine genügende Menge an bereits vorhandenem bzw. zugesetztem Calcium ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn der Gehalt an Aluminium nicht bekannt ist (Mineralien, Böden u. dgl.). Bei gebräuchlichen magnesium-

haltigen Aluminiumlegierungen liegt indessen der Aluminiumgehalt mit etwa 85 bis über 99% fest. Hierbei erwies sich nun die weitere Feststellung als wertvoll, daß der störende Einfluß des Aluminiums im Bereiche höherer Aluminiumkonzentrationen (von der zehnfachen bis zur tausendfachen Menge gegenüber dem Magnesium) nur mehr etwa im logarithmischen Maßstab ansteigt, wie aus Abb. 2 zu sehen ist. Lösungen von 1 bis 20 μg Mg/ml zeigten bei Zusatz von 1 mg Aluminium (als Chlorid) je Milliliter zwar eine Verminderung der Atomarabsorption des Magnesiums auf etwa 68% des in der entsprechenden reinen Magnesiumsalzlösung gefundenen Wertes; diese Verminderung bleibt aber praktisch gleich, ob 0,85 oder 1 mg Aluminium je Milliliter Probelösung vorhanden sind. Es kann demnach für alle praktisch vorkommenden Aluminium-Magnesiumlegierungen innerhalb 85 bis 99,9% Aluminium und 0,2 bis 2% Magnesium bei einer Einwaage von 0,1 g Probe auf 100 ml Lösung dieselbe, unter Zusatz von 100 mg Al^{3+} auf 100 ml Lösung hergestellte Eichkurve verwendet werden, wobei auf den Zusatz von Calcium verzichtet werden kann. Für höhere Magnesiumgehalte von etwa 2 bis 10% wird man, um im linearen Teil der Eichkurve (unter zirka 20 μg Mg/ml) zu bleiben, die aus 0,1 g Probe erhaltene salzsaure Lösung statt auf 100 auf 200 bis 500 ml verdünnen, die Eichlösungen aber mit dem entsprechend verminderten Zusatz von Aluminium herstellen. Auch der Gehalt an freier Salzsäure (wir setzen in allen Fällen 10 ml 6-n Salzsäure auf 100 ml Probe- bzw. Eichlösung zu) soll in der Probelösung und in der Eichlösung der gleiche sein, da Salzsäure, wie früher[1] gezeigt wurde, einen geringfügigen Einfluß auf die Atomarabsorption des Magnesiums insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aluminium hat. Schwefelsäure, die den störenden Einfluß des Aluminiums in den vorliegenden hohen Konzentrationen erheblich steigert, ist zur Lösung der Aluminiumproben nicht geeignet (s. Kurve *V* in Abb. 1).

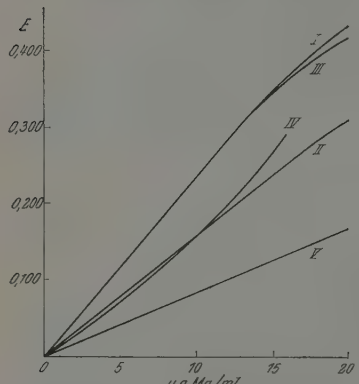


Abb. 1. Atomarabsorption (Extinktionen) von Magnesiumsalzlösungen mit verschiedenen Zusätzen. Kurve *I*: Meßkurve mit 1 bis 20 μg Mg^{2+} (als Nitrat) je Milliliter; 100 ml Lösung enthalten 10 ml 6-n Salzsäure. Kurve *II*: Meßkurve mit 1 bis 20 μg Mg^{2+} je Milliliter; 100 ml Lösung enthalten 10 ml 6-n Salzsäure sowie 100 mg Al^{3+} (als $AlCl_3$). Kurve *III*: Lösung wie bei Kurve *II*, jedoch außerdem 250 mg Ca^{2+} (als $CaCl_2$) je 100 ml. Kurve *IV*: Lösung wie bei Kurve *I*, jedoch außerdem 5 mg Si (als Natriumsilikat aus Quarz, mit Soda aufgeschlossen). Kurve *V*: Lösung wie bei Kurve *II*, jedoch außerdem 500 mg SO_4^{2-} auf 100 ml

Die Störung durch Silicium

A. C. Menzies[3] hat auf den die Atomarabsorption des Magnesiums vermindernden Einfluß des Siliciums hingewiesen. Da Silicium ein häufiger Bestandteil von Aluminium-Magnesium-Legierungen ist und nach Lösen der Probe teilweise als Kieselsäure vorliegt, war sein etwaiger Einfluß zu untersuchen. Tatsächlich vermindert ein Zusatz von Kieselsäure in Form von Natriumsilikat die Atomarabsorption reiner salzsaurer Magnesiumsalzlösungen deutlich (Kurve *IV* in Abb. 1). Wenn aber gleichzeitig größere Mengen Aluminium in der Lösung vorhanden sind (z. B. 20 Teile Aluminium auf 1 Teil Silicium), so verschwindet die Störung durch Kieselsäure vollständig. Da aber bei Vorliegen größerer Mengen Kieselsäure die Gefahr einer allmählichen Verstopfung der Zerstäuberdüse entsteht, empfiehlt es sich bei siliciumreichen Legierungen (über 2% Si), die Hauptmenge des Siliciums abzuscheiden, was beim Lösen der Probe in Salzsäure von vornherein eintritt.

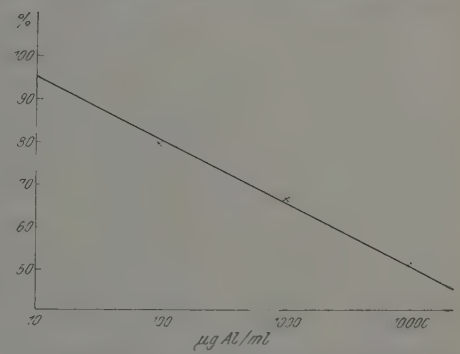


Abb. 2. Einfluß des Aluminiums auf die Atomarabsorption des Magnesiums
Ordinate: gemessene Extinktionen in Prozenten der Extinktionen der entsprechenden Lösungen aus 10 µg Mg [als $Mg(NO_3)_2$] je Milliliter und 10 ml 6-n HCl je 100 ml. Abszisse in logarithmischer Teilung: Zusätze von µg Al je Milliliter salzsaurer Mg-Lösung

Störende Einflüsse sonstiger üblicher Legierungspartner in kleineren Mengen (Fe, Cu, Mn, Cr, Zn, Ti) traten bei der angegebenen Arbeitsweise nicht auf.

Wie Parallelbestimmungen mit naßchemischen Verfahren bei einer größeren Anzahl Proben verschiedener Zusammensetzung ergaben (siehe unten), lassen sich demnach auch in Aluminiumlegierungen sehr genaue Magnesiumbestimmungen durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie auf rasche und bequeme Weise durchführen.

Beschreibung der Versuche

Die verwendete Apparatur war dieselbe, wie wir sie in der vorangehenden Mitteilung[1] beschrieben haben. Die Magnesium-Hohlkathodenlampe der Firma Hilger & Watts sowie das „Uvispec"-Spektralphotometer derselben Firma wurden mit dem Zerstäuber und Acetylen-Luftbrenner zum Flammenphotometer der Firma Dr. B. Lange kombiniert. Auch die Betriebsbedingungen für die Lampe, den Zerstäuber und den Brenner entsprachen den früheren Angaben.

Durchführung der Analysen

Herstellung der Probenlösung:

Bei Legierungen mit Magnesiumgehalten unter 2% wurde 0,1 g entsprechend genau eingewogen, mit 8 bis 10 ml konz. Salzsäure übergossen und unter Erwärmen gelöst. Zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure wurde fast bis zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 10 ml 6-n Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt, in ein 100-ml-Meßkölbchen filtriert, ausgewaschen und auf 100 ml aufgefüllt.

Tabelle 1. Vergleichsanalysen (Gew.-%)

Nebenbestandteile		Si	Magnesium		Δ
unter 1%	1 bis 6%		komplexometrisch	Atomarabsorption	
Fe		0,13	0,57	0,59	+ 0,02
Fe, Cr		0,10	0,99	0,92	— 0,07
Fe, Cr		0,08	1,86	1,80	— 0,06
Fe, Mn, Ti		0,18	3,00	2,96	— 0,04
Fe, Mn, Ti		0,58	5,96	5,92	— 0,04
Fe		0,55	0,40	0,41	+ 0,01
Fe		0,38	0,68	0,64	— 0,04
Fe, Mn		0,89	0,78	0,74	— 0,04
Fe, Mn		0,91	1,32	1,26	— 0,06
Fe, Mn		1,18	1,64	1,60	— 0,04
Fe, Mn		11,2	0,39	0,37	— 0,02
Fe, Mn		9,32	0,37	0,36	— 0,01
Fe, Mn	Cu	5,36	0,21	0,22	+ 0,01
Fe, Mn, Zn, Cr	Cu	6,08	0,48	0,50	+ 0,02
Fe, Mn	Cu	0,37	0,69	0,69	—
Fe	Zn	0,10	1,00	0,93	— 0,07
Fe, Mn	Cu, Zn	0,04	2,54	2,58	+ 0,04

Die Lösungen wurden in der früher[1] beschriebenen Weise in die Acetylen-Luftflamme versprüht und die Extinktionen jeweils durch Doppelbestimmungen ermittelt, wobei Dunkelstrom- und 100%-Durchlässigkeitswert nach etwa je sechs Bestimmungen nachjustiert wurden.

Vor und nach jeder größeren Versuchsreihe wurden einige Punkte der Eichkurve mit den entsprechenden Eichlösungen [1 bis 20 μg Mg/ml, 100 ml Eichlösung enthalten außerdem 100 mg Al (als $AlCl_3$) und 10 ml 6-n HCl] nachgemessen. Die Auswertung erfolgte entweder graphisch oder durch Interpolation innerhalb der Eichwerte.

Wenn die Extinktionen bei Proben mit mehr als 2,0% Mg außerhalb des linearen Teils der Eichkurve lagen, wurden diese mit Wasser entsprechend (z. B. auf das Zwei- oder Fünffache) verdünnt. In diesen Fällen wurden Eichlösungen mit entsprechend vermindertem Gehalt an Al und HCl zum Vergleich herangezogen. Umgekehrt können von

Proben mit sehr niedrigem Magnesiumgehalt (unter 0,1%), bei denen noch Tausendstel-Prozente interessieren, größere Einwaagen, z. B. 1 g auf 100 ml gelöst und gemessen werden. Die entsprechenden Eichlösungen müssen dann ebenfalls außer den Magnesiummengen 1 g Aluminium in 100 ml enthalten.

Analysenergebnisse

Zur praktischen Erprobung wurden uns in dankenswerter Weise vom Vereinigten Metallwerk Ranshofen-Berndorf 17 analysierte Legierungsproben überlassen, deren Magnesiumgehalt* zwischen 0,2 und 6% und deren Si-Gehalt zwischen 0,04 und 11% variierte. Fallweise waren noch als weitere Legierungskomponenten geringe Mengen Eisen, Kupfer, Mangan, Chrom, Zink und Titan enthalten.

Die Übereinstimmung der durch Atomarabsorption nach der angegebenen Arbeitsweise gefundenen Magnesiumwerte mit den durch Komplexometrie und Vakuumverdampfung gefundenen Zahlen darf als befriedigend angesehen werden. Sie lagen im Durchschnitt um 0,02% niedriger, die Differenz überschritt nur in vereinzelten Fällen 0,05%.

Wir danken der Firma Hilger & Watts, London, für die leihweise Überlassung der Meßapparatur, Herrn Dr. *Breit*, Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf, für die Überlassung analysierter Legierungsproben und der Direktion der Österreichische Stickstoffwerke Aktiengesellschaft für die Erlaubnis zur Veröffentlichung.

Zusammenfassung

Die in der vorhergehenden Mitteilung beschriebene Arbeitsweise zur Magnesiumbestimmung durch Atomarabsorptions-Flammenphotometrie wurde auf die Analyse magnesiumhaltiger Aluminiumlegierungen ausgedehnt. Die störende Wirkung des Aluminiums kann durch Zusatz von Calcium beseitigt, noch einfacher aber in einer einzigen allgemein verwendbaren Eichkurve durch Zusatz der der Einwaage entsprechenden Menge Aluminium umgangen werden. Die durch Silicium verursachte Störung wird durch das vorhandene Aluminium aufgehoben. Gute Übereinstimmung (Differenz meist unter 0,05%) mit den Ergebnissen der naßchemischen Analyse wurde erzielt.

Summary

The procedure described in the preceding paper for the determination of magnesium by atomic absorption flame photometry has been extended to the analysis of magnesium-bearing aluminium alloys. The interfering action of the aluminium can be averted by adding calcium, but it can be

* Durch Vakuumverdampfung[4] und Komplexometrie[5] gefunden.

accomplished more simply in a generally applicable calibration curve by the addition of an amount of aluminium corresponding to the sample. The interference due to silicon is taken care of by the aluminium present. Good agreement (difference usually less than 0.05%) with the results of the wet chemical analyses was secured.

Résumé

On a étendu les modes opératoires décrits dans la communication précédente, pour doser le magnésium par atomisation en spectrophotométrie de flamme, à l'analyse des alliages d'aluminium contenant cet élément. On peut éliminer l'action gênante de l'aluminium par addition de calcium, ou encore, plus simplement, par addition de la quantité d'aluminium correspondant à la prise d'essai, avec une seule courbe d'étalonnage d'application générale. La présence de l'aluminium supprime le trouble produit par le silicium. On a noté une bonne concordance (différence inférieure à 0,05%) avec les résultats des analyses chimiques par voie humide.

Literatur

[1] *W. Leithe* und *A. Hofer*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 277.
[2] *J. E. Allan*, Analyst **83**, 466 (1958).
[3] *A. C. Menzies*, Analyt. Chemistry **32**, 897 (1960).
[4] *H. Breit* und *E. Wacha*, Aluminium Ranshofen Mitt., Sonderheft **3**, 8 (1955).
[5] *E. Wacha*, Metall **14**, 905 (1960).

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung der Alkaloide aus Stechapfel (Datura Stramonium)

Von

Neda Mešiček

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. September 1960)

Zur quantitativen Bestimmung der Alkaloide in Datura Stramonium schlagen verschiedene Pharmakopöen die Extraktion mit organischen Lösungsmitteln in alkalischem Medium vor. Im Extrakt werden die freien Basen titrimetrisch bestimmt. Der Mangel dieser Methoden besteht darin, daß neben den Alkaloiden noch andere basische Substanzen miterfaßt werden und man außerdem kein klares Bild über die Zusammensetzung des Alkaloidgemisches der Droge erhält. Datura Stramonium enthält bekanntlich als Hauptalkaloid Hyoscyamin neben wechselnden Mengen von Scopolamin.

Um ein Bild über die qualitative Zusammensetzung der Alkaloide in der Droge zu gewinnen, versuchten wir zunächst eine Auftrennung des Alkaloidgemisches durch papierchromatographische Methoden. Diese wurden schon im Jahre 1949 durch *Foster* und Mitarbeiter[1] zur Untersuchung der Mutterkornalkaloide erfolgreich eingesetzt. Mit den in späteren Jahren von *Munier* und *Macheboeuf*[2] veröffentlichten Arbeiten wurde der Grundstein für allgemeine papierchromatographische Alkaloiduntersuchungen gelegt.

Zur Trennung der Tropaalkaloide setzten *Büchi* und *Schumacher*[3–5] mit Pufferlösung von $p_H = 5{,}8$ imprägniertes Whatman-Papier Nr. 1 ein, als Fließmittel verwendeten sie ein i-Butanol-Toluol-Gemisch (1 : 1). Die Alkaloide wurden als freie Basen in Methanol, dem Di-p-Toluyl-D-Weinsäure in kleinem Überschuß zugesetzt war, gelöst. Nach Angabe der Autoren gelang es damit, die beiden optischen Isomeren des Hyoscyamins zu trennen. Spätere Versuche, diese Trennung durchzuführen, blieben allerdings erfolglos[6]. *Munier*[2,7,8] schlägt mit 0,5-m KCl-Lösung

imprägniertes Papier und als Fließmittel ein wassergesättigtes i-Butanol-HCl-Gemisch (100 : 2) vor. *Reichelt*[9] verwendete bei seiner Arbeit ein mit Formamid behandeltes Papier. Als Fließmittel diente Chloroform oder ein Gemisch von Chloroform und Benzol (2 : 3). Zur Entwicklung der Chromatogramme benützte *Romeike*[10] ein Fließmittel, das aus n-Butanol und Eisessig (10 : 1) zusammengesetzt war, dagegen gelang es *Schute*[11] mit 5%igem Ammoniak als beweglicher Phase auf Machery-Nagel-Papier Nr. 613, das Atropin von Scopolamin zu trennen. In einer späteren Arbeit trennte *Romeike*[12] Hyoscyamin von Scopolamin mit wassergesättigtem n-Butanol; das Papier wurde zuvor mit Phosphatpuffer (p_H 6,9 bis 7,1) imprägniert.

Unsere Versuche hatten zum Ziel, die angeführten Methoden auf ihre Trennleistung zu prüfen, um ein brauchbares Verfahren zur Untersuchung der Alkaloide aus Datura Stramonium zu finden. Neben den angeführten Fließmitteln, die zu diesem Zweck seitens verschiedener Autoren vorgeschlagen wurden, verwendeten wir noch eine weitere Anzahl neutraler, saurer und basischer Fließmittel sowohl auf unbehandeltem als auch auf imprägniertem Schleicher-Schüll-Papier Nr. 2043b. Die reinen Alkaloide wurden als freie Basen in Äthanol bzw. Chloroform gelöst und auf das Papier aufgebracht. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte bei Raumtemperatur (etwa 22° C) nach der aufsteigenden Methode. Zum Nachweis der Alkaloide wurden die Chromatogramme mit Dragendorff-Reagens besprüht.

Während die Alkaloide auf nicht imprägniertem Papier mit der Mehrzahl der Fließmittel unscharf begrenzte Flecke lieferten oder teils sogar zur Schweifbildung neigten, lieferten wassergesättigtes n-Butanol und n-Butanol/Eisessig/Wasser-Gemisch (4 : 1 : 5) zwar scharf begrenzte Flecke, jedoch trat keine vollkommene Trennung des Hyoscyamins bzw. Atropins vom Scopolamin ein.

Auf mit 0,5-m KCl-Lösung imprägniertem Papier und mit wassergesättigtem n-Butanol/HCl- (100 : 2) bzw. wassergesättigtem Amylalkohol/HCl-Gemisch (100 : 2) wurden teilweise befriedigende Trennungen erzielt. Da dieses Fließmittelsystem jedoch stark zur Bildung einer zweiten Front neigt, haben wir ebenfalls davon Abstand genommen.

Bei weiteren Versuchen tränkten wir das Papier mit einer 1%igen Weinsäurelösung und entwickelten die Chromatogramme mit verschiedenen neutralen und sauren Fließmitteln. Scharf begrenzte Flecke erhielten wir mit wassergesättigtem n-Butanol, die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkaloide waren jedoch in diesem System zu klein; deswegen trat keine Auftrennung ein.

Auf formamid-imprägnierten Papieren versuchten wir die Auftrennung des Alkaloidgemisches mit folgenden Fließmitteln zu erreichen: n-Hexan, Benzol, n-Hexan/Benzol (1 : 1), n-Hexan/Chloroform (1 : 1), n-Hexan-

Äthylacetat (1 : 1), Chloroform Benzol (2 : 3). Diese Versuche blieben erfolglos.

Bei Anwendung acetylierten Papiers (Schleicher-Schüll Nr. 2043b) waren die Trennungen ebenfalls nicht befriedigend. Als Fließmittel erprobten wir Äthylacetat Methanol (1 : 1) und Äthylacetat/Eisessig/Wasser (1 : 1 : 1).

Die besten Resultate konnten wir mit gepufferten Papieren erzielen. Bei einer Reihe von Versuchen wurde das p_H der unbeweglichen Phase von 5,4 bis 8,6 variiert, als bewegliche Phase dienten wassergesättigtes

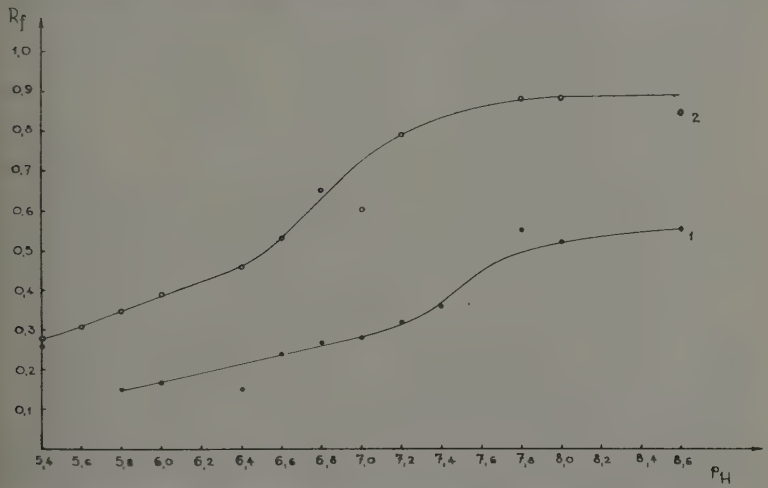


Abb. 1. Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten von der Acidität der stationären Phase Fließmittel: wassergesättigtes n-Butanol; *1* Atropin, *2* Scopolamin

n-Butanol bzw. Amylalkohol. Das Äthanol/Wasser-Gemisch (1 : 1) hat sich zu diesem Zweck als unbrauchbar erwiesen. Die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten des Atropins und Scopolamins von der Acidität der stationären Phase sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Die größten Unterschiede der R_f-Werte und damit die besten Trennungen liegen im p_H-Bereich zwischen 7,0 und 7,6. Die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeit sind bei Verwendung von Butanol und Amylalkohol als Fließmittel etwa von gleicher Größenordnung. Da diese Fließmittelsysteme die besten Trennungen der Tropaalkaloide gewährleisten und keinerlei sonstige Nachteile (z. B. Bildung einer zweiten Front) bieten, haben wir diese Systeme auch bei weiteren Versuchen zur quantitativen Bestimmung einzelner Alkaloide in der Droge beibehalten. Die angeführten Fließmittel ermöglichen eine vollkommene Trennung des Sco-

polamins von Atropin bzw. Hyoscyamin, dagegen können die beiden letztgenannten optischen Isomeren untereinander nicht getrennt werden.

Zur qualitativen Bestimmung einzelner Alkaloide in der Droge extrahierten wir Blätter von Datura Stramonium nach der Methode von *Jentzsch*[13]. Ein aliquoter Teil der Chloroformauszüge (etwa 60 μg Trockensubstanz entsprechend) wurden auf das mit Pufferlösung von p_H 7,0 bis 7,6 imprägnierte Papier aufgetragen und mit wassergesättigtem Butanol bzw. Amylalkohol entwickelt. Parallel ließen wir unter gleichen Bedingungen authentische Muster reiner Alkaloide laufen. Neben den Flecken, die

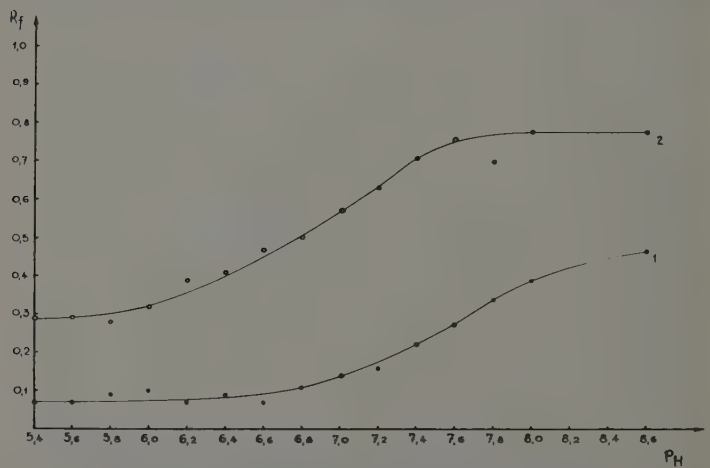


Abb. 2. Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeiten von der Acidität der stationären Phase Fließmittel: wassergesättigter Amylalkohol; *1* Atropin, *2* Scopolamin

den genannten Alkaloiden entsprachen, lieferten die Extrakte der Droge auf dem Chromatogramm noch eine gelbgrüne Farbzone, die knapp hinter der Fließmittelfront bemerkbar war und sich nach dem Besprühen mit Dragendorff-Reagens ockerbraun färbte. Es dürfte sich unserer Ansicht nach um Blattgrün und andere Begleitstoffe, die in den Extrakt gelangten, handeln.

Nachdem die qualitative Identifizierung der aus der Droge extrahierten Alkaloide auf papierchromatographischem Wege gut gelungen war, versuchten wir, diese nach der Trennung auch quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck fanden wir die Methode von *Trabert*[14] geeignet, nach der die mit Dragendorff-Reagens sichtbar gemachten Farbzonen der Alkaloide durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid als intensiv gefärbte Verbindungen aus dem Papier extrahiert und photometrisch bestimmt

werden. Die Messungen führten wir mit dem Spektralphotometer UNICAM-SP 600 bei 485 nm durch. Mit reinen Alkaloiden stellten wir zunächst die Eichkurven auf, die bei Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin bis zu einer Menge von etwa 100 μg einen linearen Verlauf zeigen. Zur Aufstellung der Eichkurven ließen wir verschiedene Mengen reiner Alkaloide auf dem Papier in dem angegebenen Fließmittelsystem wandern und extrahierten die mit dem Sprühreagens sichtbar gemachten Zonen nach der Methode von *Trabert*.

Auf die gleiche Weise wurden dann die Extrakte der Droge papierchromatographisch getrennt und die Einzelalkaloide photometrisch bestimmt. An Hand der aufgestellten Eichkurven konnte die Summe des Atropins und Hyoscyamins und der Gehalt an Scopolamin errechnet werden.

Tabelle 1

	Droge I %	Droge II %
Gesamtalkaloide nach Ph. J. II	0,29	0,40
Gesamtalkaloide nach DAB 6	0,30	0,40
Atropin + Hyoscyamin (papierchromatographisch)	0,16	0,24
Scopolamin (papierchromatographisch)	0,01	0,02
Gesamtalkaloide (papierchromatographisch)	0,17	0,26

Nach der beschriebenen Methode haben wir zwei Drogen von Datura Stramonium verschiedener Provenienz quantitativ auf ihren Alkaloidgehalt geprüft. Der Gehalt an Gesamtalkaloiden wurde zunächst nach den Methoden der Jugoslawischen Pharmakopöe (Ph. J. II) und des DAB 6 titrimetrisch bestimmt. Zum Vergleich führten wir anschließend die Bestimmung der Alkaloide nach der papierchromatographischen Methode durch. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Diese Resultate zeigen, daß die titrimetrischen, seitens der Pharmakopöen zur Bewertung der Drogen empfohlenen Methoden viel zu hohe Resultate liefern, da — wie schon anfangs erwähnt — bei der Titration neben den Alkaloiden auch andere basische Substanzen miterfaßt werden.

Dem Vorstand des Institutes, Frau Prof. Dr. Ing. *M. Perpar*, sei für die Förderung dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen der aufrichtige Dank zum Ausdruck gebracht.

Zusammenfassung

Bekannte papierchromatographische Verfahren zur Trennung der Tropaalkaloide wurden auf ihre Trennleistung geprüft. Als bestes Fließmittelsystem zur Trennung der Alkaloide aus Folia Daturae Stramonii

werden wassergesättigtes n-Butanol bzw. Amylalkohol vorgeschlagen. Die Trennung erfolgt auf puffer-imprägnierten Papieren (p_H 7,0 bis 7,6). Die getrennten Alkaloide können nach der Elution aus dem Papier quantitativ photometrisch bestimmt werden. Es wird gezeigt, daß die in Pharmakopöen vorgeschriebenen Methoden zur Bewertung der Droge viel zu hohe Resultate liefern.

Summary

A study was made of the separating efficiency of the known paper chromatography methods of separating the tropaalkaloids. Water-saturated *n*-butanol or amyl alcohol were proposed as the best liquid flow system for separating the alkaloids from Folia Daturae Stramonii. The separation occurs on papers impregnated with buffer (p_H 7.0 to 7.6). After elution from the paper, the separated alkaloids can be determined quantitatively by photometry. It was shown that the methods prescribed in the pharmacopoeias for the assay of drugs yield far too high results.

Résumé

On a étudié le rendement du partage dans les procédés connus de séparation des tropalcaloïdes par chromatographie sur papier. On recommande une solution aqueuse saturée de butanol-*n* ou d'alcool amylique comme phase mobile la meilleure pour la séparation des alcaloïdes de «Folia Daturae Stramonii». La séparation s'effectue sur papier imprégné d'un tampon (p_H 7,0 à 7,6). On peut doser les alcaloïdes séparés après l'élution du papier, par photométrie. On montre que les méthodes décrites dans les pharmacopées pour l'évaluation de la drogue conduisent à des résultats trop forts.

Literatur

[1] *G. E. Foster, J. Mac Donald* und *T. S. G. Jones*, J. Pharm. Pharmacol. **1**, 802 (1949).
[2] *R. Munier* und *M. Macheboeuf*, Bull. soc. chim. biol. **31**, 1144 (1949).
[3] *J. Büchi*, Arch. Pharmaz. **27**, 153, 181 (1957).
[4] *J. Büchi* und *H. Schumacher*, Pharmaceut. Acta Helv. **31**, 417 (1956).
[5] *J. Büchi* und *H. Schumacher*, Pharmaceut. Acta Helv. **32**, 75, 194 (1957).
[6] *E. Merck*, Chromatographie, S. 69.
[7] *R. Munier* und *M. Macheboeuf*, Bull. soc. chim. biol. **32**, 904 (1950).
[8] *R. Munier, M. Macheboeuf* und *W. Cherrier*, Bull. soc. chim. biol. **33**, 846 (1951).
[9] *J. Reichelt*, Pharmazie **9**, 968 (1954).
[10] *A. Romeike*, Pharmazie **7**, 496 (1952).
[11] *J. B. Schute*, Pharmac. Weekbl. **86**, 201, 261 (1951).
[12] *A. Romeike*, Flora **143**, 67 (1956).
[13] *K. Jentzsch*, Scientia pharmaceut. **20**, 216 (1952).
[14] *H. Trabert*, Naturwiss. **43**, 351 (1956).

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest

Experimentelle Beiträge zur katalytischen Bestimmung von Metallspuren

Von

J. Laszlovszky

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. September 1960)

Zahlreiche organische Verbindungen — in erster Linie aromatische bzw. kondensierte aromatische Hydroxy- und Aminoderivate — werden durch Oxydationsmittel (H_2O_2, $KClO_3$, KJO_4, KJO_3, $KBrO_3$, $K_2S_2O_8$ usw.) zu farbigen Produkten oxydiert. Metallspuren wirken auf diese meist als Zeitreaktionen ablaufenden Vorgänge katalytisch beschleunigend.

Szebellédy und Mitarb. fanden im Laufe ihrer Forschungen Hunderte von Reaktionen, mit deren Hilfe Mikromengen von Vanadium[1], Kupfer[2,3], Zink[4], Mangan[5–7], Eisen[8,9], Molybdän[10], Blei[11] und Zinn[11] sowie Kobalt[12] bzw. Nickel[13] nachgewiesen werden konnten. Ein Großteil dieser Reaktionen wird in Gegenwart von Komplexbildnern empfindlicher, die offenbar aktivierend wirken[1,3,6,9,10,12,13]. Bekanntlich wurden solche katalytische Reaktionen durch *Szebellédy* und *Ajtay*[14] sowie später durch *Bognár*[12] auf Grund empirischer Zusammenhänge auch zu quantitativen Bestimmungen angewandt.

Die sich dabei abspielenden Einzelvorgänge wurden bisher noch nicht eingehender untersucht, nur *Bognár*[15,18] versuchte eine Erklärung für die Katalyse zu finden, gibt jedoch keine bestimmte Ansicht an.

Im Zusammenhang mit praktischen Arbeiten[16,17] verwendeten wir kürzlich das durch *Bognár*[12] zum Nachweis sehr geringer Kobaltmengen ausgearbeitete Verfahren. Grundlage dieser Methode ist die sich zwischen Alizarin und Natriumperborat abspielende, mit einer Farbänderung einhergehende Zeitreaktion. Zwischen der Reaktion und der Menge des als Katalysator wirkenden Kobalts besteht nach *Bognár* folgender Zusammenhang: $\log t = k \cdot \log x + c$ (t ist die Reaktionszeit, x die

Kobaltkonzentration in μg Co/5 ml; k und c sind Konstanten). Wir[16] verwiesen bereits darauf, daß die Kurve bei $x > 10^{-2}$ infolge „Lackbildung" den Charakter einer Minimumkurve annimmt. Durch größere Mengen Zn und Ni wird die Reaktion gleichfalls gehemmt. Zur Ausschaltung dieser Störungen schlugen wir die Auswertung mit Verdünnungsserien vor[16], wie dies nach dem „Standardprinzip" bei den biologischen Wertbestimmungen üblich ist.

Im Zuge des Studiums der sich zwischen Alizarin und Perborat bzw. Peroxyd abspielenden Reaktion setzten wir uns in erster Linie die Unter-

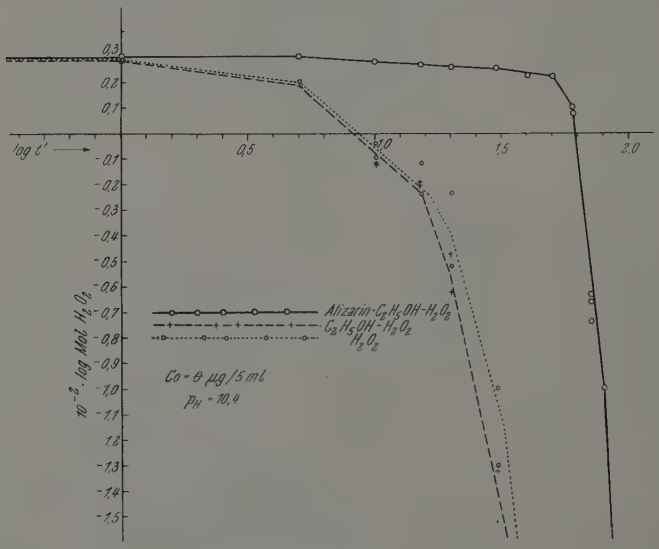


Abb. 1

suchung der *Zersetzung des Oxydationsmittels* zum Ziel, und zwar unter den bei der Bestimmung des Kobalts herrschenden Bedingungen. Zu diesem Zwecke ließen wir das Reaktionsgemisch in Gegenwart verschiedener Kobaltmengen (0, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} μg) verschieden lange Zeit hindurch bei 90° C ($\pm$ 0,05° C) stehen und bestimmten nach Ablauf der Reaktionszeit den Peroxydgehalt der Lösungen*. Zum Vergleich wurde unter identischen Bedingungen auch die Zersetzung wäßriger

* Die einzelnen Proben wurden unverzüglich in Eiswasser gestellt und gleichzeitig mit 2 ml 20%iger, analytisch reiner Salzsäure angesäuert. Der Peroxydgehalt wurde jodometrisch bestimmt.

und wäßrig-alkoholischer Perboratlösungen untersucht. Die Vorversuche zeigten, daß die thermische Zersetzung des Perborats durch Alizarin beträchtlich vermindert wird. Diese hemmende Wirkung nimmt jedoch bei Zugabe von Kobalt bzw. bei Erhöhung der Kobaltmenge ab.

Die eingehenden Untersuchungen im Zusammenhange mit der Zersetzung des Peroxyds wurden nicht mit gesättigter Natriumperboratlösung, sondern mit einer aus Borax und Natronlauge hergestellten Pufferlösung vom gleichen p_H-Wert ($p_H = 10{,}1$) und einer Wasserstoffperoxydlösung der gleichen Konzentration durchgeführt. Der p_H-Wert

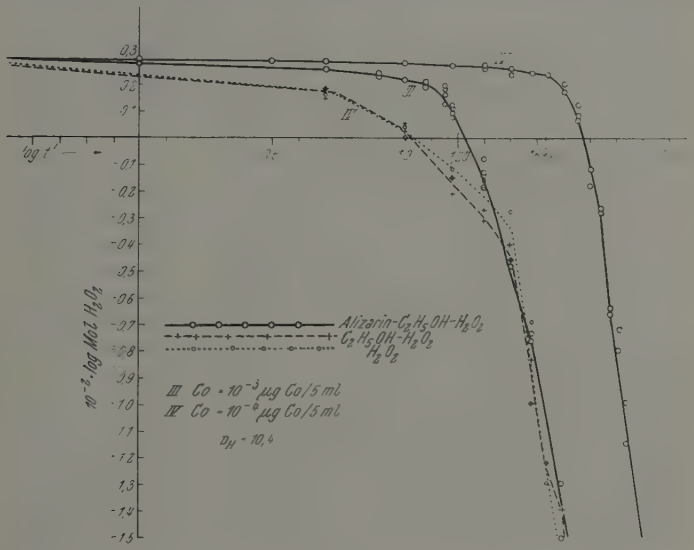


Abb. 2

des so hergestellten Reaktionsgemisches stimmte mit dem der Alizarin-Perboratlösungen (deren Volumen insgesamt 5 ml und deren Alkoholgehalt zirka 20% betrug) gleichfalls überein* ($p_H - 10{,}4$).

* Die störende Wirkung der Metallspuren wurde beseitigt, indem wir das zur Herstellung der Pufferlösungen verwendete analytisch reine Borax aus zweimal dest. Wasser umkristallisierten, wobei die konz. Boraxlösung vorher durch merzerisierte Watte filtriert wurde. Ebenso wurde auch die 0,1-n Natronlauge durch merzerisierte Watte filtriert. (Mit der Watte als ein zum Abfangen von Metallspuren hervorragend geeigneter Kollektor werden wir uns an anderer Stelle beschäftigen.) Als Wasserstoffperoxydlösung wurde eine aus „Perhydrol Merck" hergestellte, mit Schwefelsäure konservierte und in mit Paraffin überzogenen Flaschen gelagerte 0,1-m Lösung verwendet (3 Tropfen verd. H_2SO_4 auf 200 ml).

Die Ergebnisse sind in logarithmischen Diagrammen dargestellt. Aus diesen geht deutlich hervor, daß sich die Reaktion zwischen Alizarin und Peroxyd beim p_H-Wert der gesättigten Natriumperboratlösung deshalb langsam abspielt, *weil das Peroxyd durch das Alizarin stabilisiert wird*. Hierauf deutet der nahezu horizontale Anfangsabschnitt der Kurve sowie der Umstand, daß unter den gleichen Bedingungen in den alizarinfreien wäßrigen bzw. wäßrig-alkoholischen Lösungen eine starke Zersetzung vor sich geht (Abb. 1). Die stabilisierende Wirkung des Alizarins nimmt mit Zugabe von Kobalt proportional ab, das heißt die Oxydation

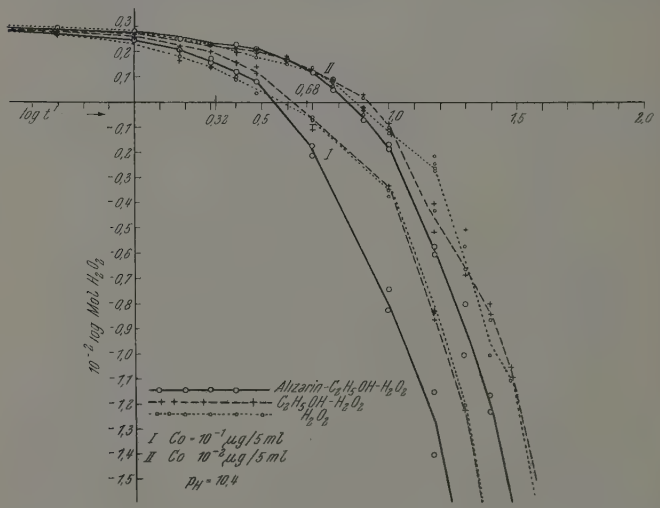


Abb. 3

des Alizarins und die Zersetzung des Peroxyds wird beschleunigt. In Gegenwart von 10^{-4} und 10^{-3} µg Co ist die Zersetzung des Peroxyds noch geringer als in den alizarinfreien Lösungen, obzwar das Peroxyd auch zur Oxydation des Alizarins verbraucht wird (Abb. 2). In Gegenwart von 10^{-2}, 10^{-1} µg Co geht die Oxydation des Alizarins sowie die Zersetzung des Peroxyds so rasch vor sich, daß die Konzentrationsabnahme des Peroxyds in alizarinhaltigen Lösungen stärker ist als in den rein wäßrigen oder alkoholischen Lösungen (Abb. 3).

Beachtenswert auf den die Änderung der Peroxydkonzentration der alizarinhaltigen Lösungen zeigenden Kurven ist — insbesondere bei der logarithmischen Darstellung —, daß die langsame Abnahme der Peroxydkonzentration zu einem gewissen Zeitpunkt plötzlich aufhört und die

zunächst nahezu horizontal verlaufende Kurve steil abfällt. Der steile Abschnitt der Kurven beginnt je nach der Kobaltmenge zu verschiedenen Zeitpunkten; dieser Zeitpunkt stimmt innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen mit jener Reaktionszeit überein, die im Endzustand der oxydativen Farbänderung des Alizarins durch das Erscheinen der gelben Farbe angezeigt wird. (Bei der Bestimmung von Kobalt wird die Messung beim Erscheinen dieser Farbe beendet.) Von diesem Zeitpunkt (0,32; 0,68; 1,20; 1,53; Abb. 2, 3, 4) angefangen hat die Kurve im wesentlichen den

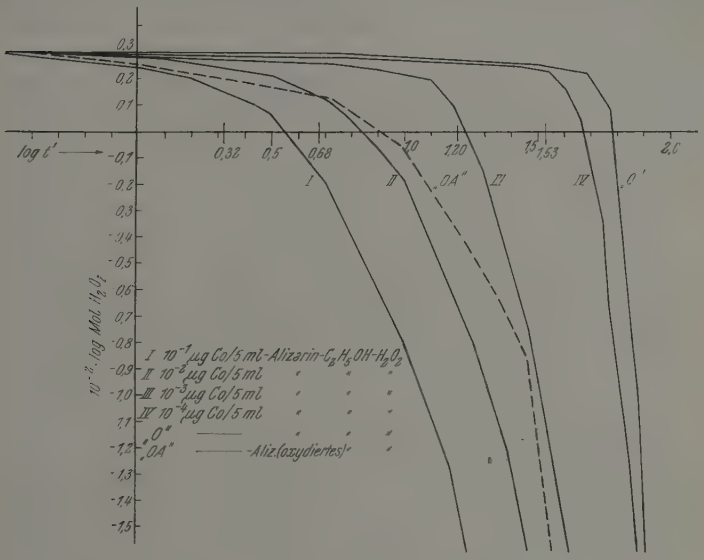


Abb. 4

gleichen Charakter wie die Kurve der alizarinfreien Lösungen. Beachtenswert ist, daß bei den mit oxydiertem Alizarin durchgeführten Kontrollversuchen gleichfalls keine hemmende Wirkung beobachtet werden kann (Kurve „*OA*", Abb. 4).

Zu erwähnen ist noch, daß die Zersetzung des Peroxyds unter den gegebenen Bedingungen durch Nickelionen nicht beschleunigt wird. Bei den in Gegenwart verschiedener Nickelmengen (10^{1} bis 10^{-4} µg) durchgeführten Bestimmungen stimmte der Peroxydverbrauch mit den bei kobaltfreier Alizarinlösung erhaltenen Werten überein. Bei der Reaktion zwischen Alizarin und Peroxyd konnte in Gegenwart von Nickel auch visuell keine katalytische Wirkung beobachtet werden. Ni-Mengen über 10^{-1} µg hemmen die Farbänderung ähnlich wie Zink. Diese hemmende

Wirkung konnte — ähnlich wie im Zusammenhang mit dem Zn bereits erwähnt wurde — gleichfalls mit der „Verdünnungsmethode" ausgeschaltet werden.

Schon aus den oben beschriebenen Versuchen geht hervor, daß bei der quantitativen Auswertung der katalytischen Reaktionen dem Zersetzungsmechanismus des Oxydationsmittels bzw. der auf das Oxydationsmittel ausgeübten Hemmungswirkung des Reduktionsmittels eine viel größere Rolle zugeschrieben werden muß als bisher. Bei Reaktionen mit Peroxyden können diese Prozesse relativ einfacher untersucht werden als bei jenen Reaktionen, bei denen Halogensäuren (Chlorat, Jodat, Perjodat, Bromat) als Oxydationsmittel verwendet werden. Bei diesen wird die Zersetzung des Oxydationsmittels durch die Zersetzungsprodukte (Chlorid, Jodid, Bromid) beeinflußt und in eine andere Richtung verschoben.

Über den Einfluß der Temperatur, des p_H-Wertes, sowie fremder Kationen beim Alizarin-Peroxyd-System soll in einer weiteren Arbeit berichtet werden.

Versuche zum Studium der sich im Alizarinmolekül bei Oxydation abspielenden Veränderungen sind gleichfalls im Gange. Mit Lichtabsorptionsmessungen konnte bereits festgestellt werden, daß das in einer auf $p_H = 10{,}4$ eingestellten Alizarinlösung bei 502 bis 508 nm erscheinende scharfe Maximum beim oxydierten Produkt vollkommen verschwindet. Über die Ergebnisse der Untersuchung dieser Frage soll in einer anderen Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung

Die zur Bestimmung von Kobaltspuren schon früher vorgeschlagene Alizarin-Perborat- bzw. Alizarin-Wasserstoffperoxyd-Methode und die sich dabei abspielenden Reaktionen wurden eingehend untersucht. Durch Zugabe von Alizarin wird die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd wesentlich vermindert, Alizarin vermag also Wasserstoffperoxyd unter geeigneten Verhältnissen zu stabilisieren. Kobaltspuren heben diese stabilisierende Wirkung nicht nur auf, sondern beschleunigen die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wesentlich. Diese Tatsache kann an Hand der raschen Farbänderung bzw. der raschen Abnahme des Wasserstoffperoxydgehaltes im Reaktionsgemisch verfolgt werden. Das Produkt der Reaktion zwischen Alizarin und Wasserstoffperoxyd übt keine stabilisierende Wirkung mehr aus.

Summary

The alizarin-perborate or alizarin-hydrogen peroxide methods, and their accompanying reactions, which had previously been proposed for the determination of traces of cobalt, were studied intensively. The decomposition of hydrogen peroxide is substantially decreased by adding alizarin. Therefore

under proper circumstances alizarin is able to stabilize hydrogen peroxide. Traces of cobalt not only annul this stabilizing action but hasten the decomposition of the hydrogen peroxide to a considerable degree. This fact can be followed through the rapid change in color or through the rapid fall in the hydrogen peroxide content in the reaction mixture. The product of the reaction between alizarin and hydrogen peroxide no longer has any stabilizing action.

Résumé

On a étudié en détail les méthodes à l'alizarine-perborate ou à l'alizarine-eau oxygénée, déjà recommandées pour le dosage de traces de cobalt, ainsi que les réactions qui entrent en jeu. L'addition d'alizarine réduit considérablement la décomposition de l'eau oxygénée; par conséquent, utilisée dans des conditions convenables, l'alizarine peut stabiliser l'eau oxygénée. Des traces de cobalt non seulement suppriment cette action stabilisante, mais accélèrent énormément la décomposition de l'eau oxygénée. On peut suivre cet état de fait au moyen du changement rapide de couleur ou au moyen de la diminution rapide de la teneur en eau oxygénée dans le mélange réactionnel. Le produit de la réaction entre l'alizarine et l'eau oxygénée n'exerce plus d'action stabilisante.

Literatur

[1] *L. Szebellédy* und *M. Ajtay*, Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitője 1938. Nr. 5. *L. Szebellédy* und *M. Ajtay*, Mikrochem. **25**, 258 (1938); **26**, 75 (1939); **26**, 72 (1939).

[2] *L. Szebellédy* und *M. Ajtay*, Magyar Kémiai Folyóirat **44**, 99 (1938).

[3] *I. Szeredy*, Dissertation (ungarisch), P. Pázmány-Universität. Budapest 1938.

[4] *L. Szebellédy* und *I. Tanay*, Z. analyt. Chem. **106**, 342 (1936).

[5] *L. Szebellédy* und *M. Bárttay*, Z. analyt. Chem. **106**, 408 (1936).

[6] *J. Szabó*, Dissertation (ungarisch), P. Pázmány-Universität. Budapest 1940.

[7] *L. Márkus*, Dissertation (ungarisch), P. Pázmány-Universität. Budapest 1943.

[8] *L. Szebellédy* und *M. Ajtay*, Mikrochim. Acta **2**, 299 (1937).

[9] *L. Szebellédy* und *M. Ajtay*, Mikrochim. Acta **3**, 21 (1938).

[10] *H. Schmertzing*, Dissertation (ungarisch), P. Pázmány-Universität. Budapest 1942.

[11] *T. Urbányi*, Dissertation (ungarisch), P. Pázmány-Universität. Budapest 1940.

[12] *J. Bognár*, Magyar Kémiai Folyóirat **57**, 357 (1951); **59**, 25 (1953).

[13] *M. Klembala*, Dissertation (ungarisch), P. Pázmány-Universität. Budapest 1943.

[14] *L. Szebellédy* und *M. Ajtay*, Mikrochem. **26**, 87 (1939).

[15] *J. Bognár*, Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának Közleményei **9**, 335 (1958).

[16] *J. Laszlovszky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 72.

[17] *E. Schulek* und *J. Laszlovszky*, Mikrochim. Acta [Wien]. **1960**, 485.

[18] *J. Bognár*, Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 331 (1960).

Aus der Chemischen Abteilung des Paracelsus-Institutes, Bad Hall, und dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Radiochemische Untersuchungen des Verhaltens anorganischer Ionen bei Gel-Filtration mit Sephadex*

Anwendung auf die mikrochemische PBI-Bestimmung im Blutserum

Von

H. Spitzy, H. Skrube und **K. Müller**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1960)

Mit der 1959 von *Porath* und *Flodin*[1] vorgeschlagenen Verwendung des Sephadex** für Zwecke der Gel-Filtration wurde ein bedeutender Fortschritt in der Methodik der Entsalzung von Proteinlösungen sowie allgemein in der Fraktionierung von Substanzen auf Grund ihrer Molekülgröße erzielt. Nach jüngsten Untersuchungen von *Porath*[2,3] gelingt z. B. mit dieser Technik auf einfache Weise eine Trennung von Proteinen, Peptiden und Aminosäuren.

Die angegebene Gel-Filtration ist ein Säulenverfahren, bei dem die stationäre Phase durch ein Dextran-Gel (Sephadex) gebildet wird. Dieses hydrophile Material ist ein synthetisches Polysaccharid, für das man als Ausgangsmaterial Dextran verwendet. Seine Vernetzung wird so geleitet, daß die Polysaccharidketten ein makromolekulares, dreidimensionales Netzwerk großer Stabilität formen. Der polare Charakter ist durch einen hohen Gehalt an Hydroxylgruppen gegeben. Sephadex ist in Wasser und Salzlösungen praktisch unlöslich, besitzt aber eine hohe Quellfähigkeit. Gegenüber schwachen Säuren und alkalischen Lösungen ist das Material stabil. Zur praktischen Durchführung wird das gequollene Sephadex in Säulen gefüllt und die Untersuchungslösung, deren Substanzen zu trennen sind, aufgebracht. Eluiert wird mit der gleichen

* Herrn Prof. Dr.-Ing. *Georg Gorbach* zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Pharmacia, Uppsala, Schweden.

Lösung, die zur Quellung benützt wurde. Großmolekulare Substanzen treten in die Gel-Phase nicht ein, sondern bewegen sich mit der zwischen den Gel-Körnern befindlichen Lösung. Ihr Austritt aus der Säule erfolgt unmittelbar nach dem Passieren derjenigen Lösungsmittelmenge, die dem Totvolumen der Säule entspricht. Als solches gilt jene Flüssigkeitsmenge, die sich zwischen den Gel-Körnern der gesamten Säule befindet. Substanzen geringer Molekülgröße bzw. Ionen durchdringen die Gel-Körner und werden entsprechend dem längeren Weg verzögert eluiert.

Die bisherigen Untersuchungen[1–4] wurden mit *Makro*säulen durchgeführt, mit deren Hilfe Substanzen verschiedener Molekülgröße in Milligrammengen getrennt werden konnten. Gegenstand dieser Mitteilung sind radiochemische Studien über das Verhalten von Milligramm- bis zu Submikrogrammengen anorganischer Ionen an Sephadex-*Mikro*säulen. Die dabei erzielten Ergebnisse führten zur Anwendung dieser Technik auf die Abtrennung des für die Schilddrüsendiagnostik wesentlichen eiweißgebundenen Jods (PBI) vom anorganischen Jod im Blutserum (Normalgehalt: 0 bis 2 μg Jodid in 100 ml Blutserum).

1. Verhalten anorganischer Ionen bei Gel-Filtration mit Sephadex

Material

Die Filtrationsversuche wurden mit Sephadex G-25 ausgeführt. Dieses Material hat folgende Eigenschaften: Wasseraufnahmevermögen: 2,5 g Wasser/g Trockensubstanz; Dichte im nassen Zustand: 1,099; Korngröße im Trockenzustand: 50 bis 100 mesh.

Beim Wassergehalt einer Sephadexsäule kann man zwei Arten wäßriger Phasen unterscheiden: das Wasser in den Gel-Körnern (V_i inneres Volumen) und jenes, das die Gel-Körner umgibt (V_0 Totvolumen). V_i wird aus dem Trockengewicht der verwendeten Sephadexmenge und seinem Wasseraufnahmevermögen errechnet. Ein Teil des inneren Wasservolumens wird als Hydratationswasser fest gebunden und scheidet beim Lösungsmitteltransport aus. Das Gesamtvolumen einer Sephadexsäule beträgt demnach: $V_{\text{total}} = V_0 + V_i + V_g$, wobei als V_g das Volumen des angewandten trockenen Sephadex bezeichnet wird.

Für den vollständigen Ausschluß aus der Gel-Phase ist neben dem Molekulargewicht vor allem die Molekülgröße ausschlaggebend. Bei Sephadex G-25 werden noch Teilchen mit einem Molekulargewicht von 2000 bis 3000 ausgeschlossen.

Verwendet wurden p. a.-Reagenzien der Firma Merck und für eine ausreichende Aktivitätsmessung stark verd. Lösungen folgender radioaktiver Salze (Originallösungen von Amersham, England): $Na^{131}J$, $Na^{35}SO_4$, $^{65}ZnCl_2$, $^{60}CoCl_2$.

Methodik

Sephadex wurde 12 Stunden entweder mit dest. Wasser oder Natriumchloridlösungen verschiedener Konzentration zur Quellung gebracht. Zur Erzielung einer konstanten Durchflußgeschwindigkeit müssen vor Füllung der Säulen feine Gel-Teilchen durch Flotation entfernt werden. Diese verstopfen die Säulen bei längerer Verwendung und vermindern dadurch die Durchlaufgeschwindigkeit. Die Bildung von Luftblasen ist bei der Säulenfüllung zu vermeiden. Für jede Versuchsreihe wurde stets dieselbe Säule mit einem inneren Durchmesser von 10 mm beibehalten. Den Boden der Säule bildete eine eingeschmolzene Siebplatte, auf die zur Verhinderung des Durchtrittes der Gel-Körner ein rundes Papierfilterscheibchen gelegt wurde. Die Säulen waren bis zu einer Höhe von 120 mm mit gequollenem Sephadex gefüllt. Als Abschluß wurde wieder ein Filterscheibchen aufgelegt, um das Aufwirbeln der Füllung beim Aufbringen der zu untersuchenden Lösungen zu vermeiden. Die so präparierten Säulen wurden mindestens 2 Tage unter ständigem Durchfluß belassen. Dadurch kommt es zum Absitzen und Zusammenpacken der Gel-Körner, so daß optimale und konstante Trenneigenschaften erhalten werden. Die zu untersuchende Lösung wurde sodann in einem definierten Volumen auf die Säule gebracht und ihr vollständiges Einsickern abgewartet. Nun wurde etwas Elutionsflüssigkeit aufgegeben, um das Eindringen von Luft in die Säulenfüllung zu vermeiden. Die Säule wurde mit einem Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung ein Kapillarrohr führt. Dieses steht mit der Elutionsflüssigkeit in einem Standgefäß in Verbindung. Zur Erzielung einer konstanten Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/80 sek war die Spitze des Kapillarrohres entsprechend ausgezogen. Das Eluat wurde, beginnend mit dem Aufbringen der zu untersuchenden Lösung, in Milliliterportionen aufgefangen. Die Radioaktivität der einzelnen Portionen wurde in einem Bohrlochscintillationszähler FH 421 (γ-Meßkopf Z 11) in Verbindung mit dem Strahlungsmeßgerät FH 49 (Firma Frieseke & Hoepfner) gemessen.

Mit dieser Methodik behandelte Sephadexsäulen zeigen über Monate konstante Trenneigenschaften ohne Veränderung der Durchflußgeschwindigkeit und der Säulenfüllung. Die aufgebrachten Mengen der verschiedenen Ionen und Substanzen können jeweils reproduzierbar im Eluat bestimmt werden.

Ergebnisse

Die nachstehenden Untersuchungen über das Verhalten anorganischer Ionen auf verschieden präparierten Sephadexsäulen wurden mit dem Ziel geführt, diese Trenntechnik auf die quantitative Isolierung des Serumeiweiß-Jods vom anorganischen Jod (Submikro- bis zu Zehntelmilligrammengen) anwenden zu können.

a) $^{131}J^-$, $^{35}SO_4^{2-}$, $^{60}Co^{2+}$ *und* $^{65}Zn^{2+}$ *mit variierendem Träger in mit dest. Wasser gequollenem Sephadex*

Wie oben beschrieben, wurde eine Säule aus mit dest. Wasser gequollenem Sephadex bereitet. Das Volumen der aufgebrachten Unter-

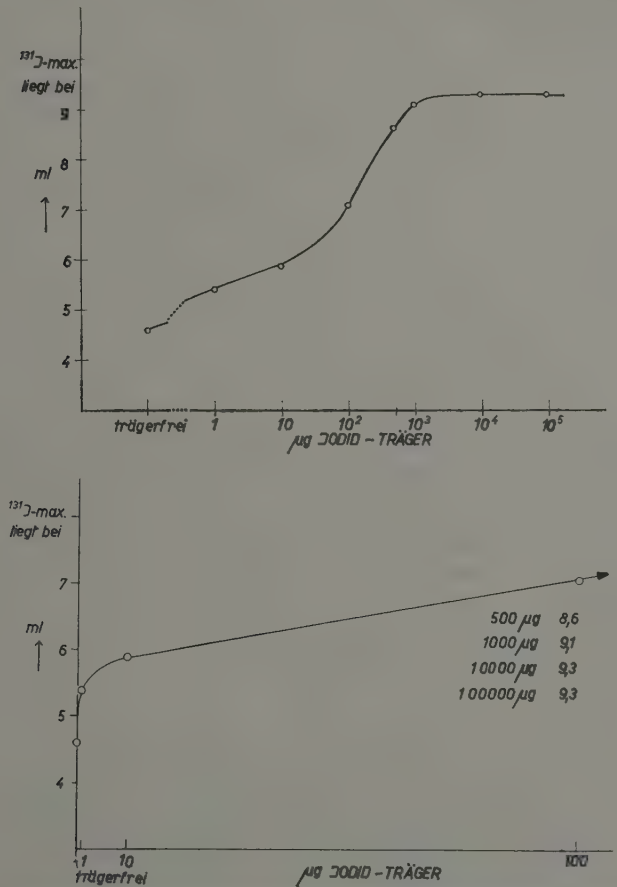


Abb. 1. Verschiebung des Jodidmaximums im Eluatvolumen in Abhängigkeit von der Trägermenge

suchungslösung betrug stets 0,5 ml. Bestimmt wurde die Radioaktivität in Milliliterportionen des Eluates.

Jodid. Trägerfrei aufgebrachtes Jodid (Größenordnung: Nanogramm) tritt unmittelbar nach Durchfluß des Totvolumens — 3 ml — im Eluat

auf. Das Maximum an Radiojod liegt bei 4,6 ml, das letzte noch feststellbare Radiojodid im 7. Milliliter. Bei Steigerung der Trägermenge verschiebt sich das Aktivitätsmaximum und damit der Austritt des Jodids in Richtung eines größeren Elutionsvolumens, um schließlich ab 1000 μg Jodidträger immer an derselben Stelle im Eluat zu erscheinen. Abb. 1 zeigt die Lage der Aktivitätsmaxima als Indikator für die Hauptmenge des Jodids beim Eluieren in Abhängigkeit von der vorgelegten Trägermenge (linear sowie halblogarithmisch dargestellt).

Sulfat. Gleiches Verhalten zeigt unter den gleichen Versuchsbedingungen Sulfat. Trägerfreies Radiosulfat erscheint im Eluat wieder unmittelbar nach Durchfluß des Totvolumens. Ein Zusatz von 10 mg inaktivem Träger bewirkt dieselbe Rückverschiebung des Aktivitätsmaximums wie beim Jodid.

Kobalt und Zink. Verdünnte Originallösungen von $^{65}Zn^{2+}$ und $^{60}Co^{2+}$ verhalten sich grundsätzlich anders als die untersuchten Anionen. Die in 0,5 ml aufgebrachter Testlösung enthaltenen Kationen werden bereits im obersten Teil der Säule festgehalten und sind auch durch intensives Waschen mit dest. Wasser bis zu 100 ml nicht eluierbar. Es ist möglich, derart festgehaltene Kationen durch andere zu verdrängen. In dest. Wasser gequollenes Sephadex wurde mit trägerfreier ^{60}Co-Lösung versetzt, filtriert und mit dest. Wasser viermal gewaschen. Die Ausgangsaktivität von 30300 Imp/min nahm dabei nur um 3500 ab. Mit 0,9%iger Kochsalzlösung ließ sich die gesamte Aktivität sofort eluieren. Natrium verdrängte demnach Kobalt im Sinne einer Ionenaustauschadsorption.

b) *Trägerfreies $^{131}J^-$ und $^{35}SO_4^{2-}$ in Natriumchloridlösungen steigender Konzentration als Elutionsflüssigkeit*

Zur näheren Untersuchung des Verhaltens von $^{131}J^-$ und $^{35}SO_4^{2-}$ auf mit dest. Wasser gequollenen Sephadexsäulen wurde dann die Lage ihrer Aktivitätsmaxima bei Konzentrationsänderung der Natriumchloridlösungen als Elutionsmittel bestimmt.

Trägerfreies Radiojodid verhielt sich bei Anwendung von dest. Wasser wie unter a) beschrieben, das heißt, das Aktivitätsmaximum trat im 4. Milliliter des Eluates auf (Abb. 2). Über dieselbe Säule wurde nun vor jedem Wechsel der Natriumchloridkonzentration die entsprechende Lösung 6 Stunden lang durch die Säule geschickt. Bereits Anwendung einer 0,001%igen Natriumchloridlösung verschiebt das dem ^{131}J entsprechende Maximum in den 5. Milliliter des Eluates. Weitere Zunahme der Kochsalzkonzentration bewirkt eine schrittweise Vergrößerung des Volumens, das zur Elution der Aktivität erforderlich ist.

Wie aus Abb. 2 weiters hervorgeht, befindet sich bei Anwendung von dest. Wasser das gesamte trägerfreie Radiojodid im 4. bis 6. Milliliter des Eluates. Steigerung der Natriumchloridkonzentration verbreitert die Basis der Aktivitätskurven unter gleichzeitiger Ab-

nahme der absoluten Höhe der auftretenden Aktivitätsmaxima. In allen Versuchen war aber die Gesamtmenge des eluierten $^{131}J^-$ gleich der aufgebrachten Menge und entsprach 42000 Imp/min. Eine ähnliche Verbreiterung der Basis der Aktivitätskurven war bereits bei den unter a) angegebenen Versuchen festzustellen. Zur Kontrolle wurde schließlich die mit 10%iger Natriumchloridlösung beschickte Säule mit dest. Wasser salzfrei gewaschen. Dann aufgegebenes trägerfreies Radiojodid verhielt sich völlig identisch wie zu Beginn der Versuchsreihe.

Dieselben Ergebnisse erhielten wir bei gleichgearteten Versuchen mit trägerfreiem $^{35}SO_4^{2-}$. Die Aktivität wurde dabei mit dem β-Zählrohr FHZ 11 gemessen. Wählt man bei den eben genannten Ergebnissen dieselbe graphische Darstellungsweise wie in Abb. 1, so erhält man ein grundsätzlich gleiches Kurvenbild.

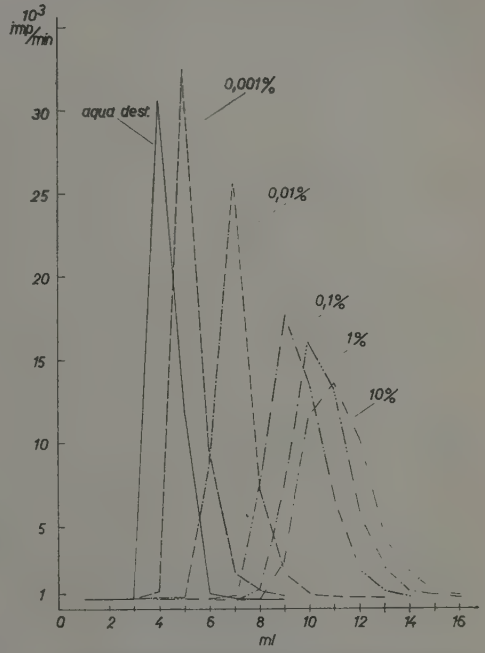


Abb. 2. Verteilung des trägerfreien ^{131}J im Eluat bei Konzentrationsänderung der verwendeten Natriumchloridlösung

c) *$^{131}J^-$, $^{35}SO_4^{2-}$, $^{60}Co^{2+}$ und $^{65}Zn^{2+}$ mit variierendem Träger in mit 0,9%iger Natriumchloridlösung gequollenem Sephadex*

Für die Abtrennung der Serumproteine von anorganischen Ionen ist die Verwendung einer 0,9%igen Natriumchloridlösung als Quell- und Elutionsflüssigkeit geeignet. Daher wurde das Verhalten von $^{131}J^-$, $^{35}SO_4^{2-}$, $^{65}Zn^{2+}$ und $^{60}Co^{2+}$ mit variierenden Trägermengen an solchen Säulen untersucht.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche durchdringen die genannten Ionen nun die Gel-Körner und werden entsprechend dem verlängerten Weg, den sie nehmen müssen, alle, unabhängig von der zugesetzten Trägermenge, im gleichen Ausmaß verzögert eluiert. Sie befinden sich etwa ab dem 8. bis zum 13. Milliliter im Eluat. Die verwendete Trägermenge betrug bei diesen Versuchen 0 bis 10 mg. Selbst 100 mg Träger bewirken keine Verschiebung bzw. keine wesentliche Verbreiterung der Basis der Aktivitätskurven.

2. Anwendung der Gel-Filtration auf die mikrochemische PBI-Bestimmung im Blutserum

Bei der Differentialdiagnose von Schilddrüsenerkrankungen leistet die mikrochemische Bestimmung des an Serumeiweiß gebundenen Jods (PBI) wertvolle Hilfe. Das von *Spitzy* et al. vorgeschlagene Verfahren[5] hat sich seit seiner Veröffentlichung bei Anwendung auf verschiedene klinische und experimentelle Fragestellungen[6–18] bewährt. Die Abtrennung des PBI vom anorganischen Jod erfolgt dabei durch Trichloressigsäurefällung mit nachfolgendem Waschen des Eiweißniederschlages im Veraschungskolben ohne Überführung der Probe. Bei Normalfällen (0 bis 2 μg%) ist eine zweimalige Waschung zur restlosen Entfernung des anorganischen Serumjods ausreichend. Wurden hingegen aus therapeutischen Gründen anorganisches Jod oder organische Jodverbindungen verabreicht, so erfordert ein anorganischer Jodspiegel von z. B. 300 μg% zehnmaliges Waschen, um zu unverfälschten PBI-Werten zu gelangen. Selbst die mühsame Feststellung einer vollständigen Freiwaschung des Eiweißpräzipitates vom anorganischen Jod durch negativen Ausfall der katalytischen Jodreaktion in der Waschflüssigkeit schließt einen in den Eiweißniederschlag mitgerissenen anorganischen Jodanteil und damit artifiziell erhöhte PBI-Werte nicht aus. Anderseits bedeutet oftmaliges Waschen des Eiweißpräzipitates neben erheblicher Zeiterfordernis die Gefahr eines Eiweißverlustes. Die genannten Schwierigkeiten beseitigt auch nicht die Wahl anderer Enteiweißungsmittel wie z. B. Zinksulfat und Natriumhydroxyd; im Gegenteil, *Skanse* und *Hedenskog*[19] beobachteten in diesem Falle eine quantitative

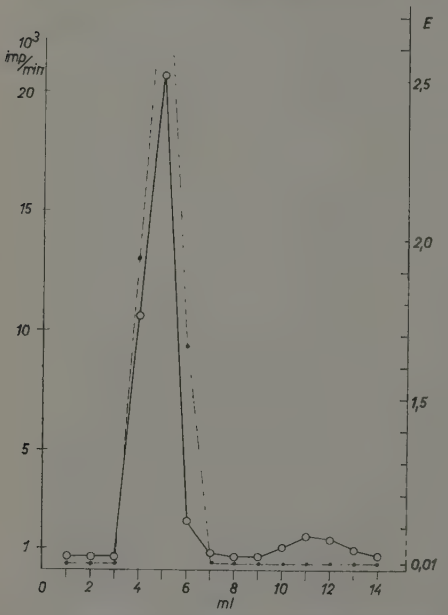


Abb. 3. Verteilung von Aktivität und Eiweiß des biologisch mit $^{131}J^-$ markierten Blutserums bei Säulentrennung mit Sephadex G-25.
Abszisse: ml Eluat. Ordinate: Aktivität bzw. Extinktion bei 280 nm. Aktivität ———○——— Eiweiß – – – –●– – – –

Eiweißfällung erst nach dreistündigem Stehen. Zur wirksamen Entfernung des anorganischen Jods schlägt *Vilkki*[20] die Dialyse gegen Fließwasser vor, die allerdings pro Bestimmung allein 12 Stunden beansprucht. Diese Methode bedingt die Überführung des Probematerials in verschiedene Gefäße und bringt die Gefahr einer Verstopfung der Dialysiermembran mit sich.

Die Anwendung der Gel-Filtration mit Sephadex beseitigt diese Schwierigkeiten vollständig. Sie gestattet sehr rasch eine quantitative Abtrennung des PBI sogar von in riesigem Überschuß vorhandenem anorganischem Jod (bis zu 20000 μg%).

Vorversuche

Zunächst wurde Blutserum biologisch mit $^{131}J^-$ markiert. Versuchstieren injizierte man hierzu trägerfreies $^{131}J^-$ und gewann 48 Stunden danach das Serum. Dieses enthält das $^{131}J^-$ wie bekannt zu etwa 90% in eiweißgebundener Form.

Sephadex G-25 wurde in 0,9%iger Natriumchloridlösung der Quellung überlassen und nach der oben gegebenen Arbeitsvorschrift in Säulen gefüllt. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug wiederum 1 ml/80 sek. Durchflußgeschwindigkeiten über 1 ml/min liefern ungünstigere Trennungen. Je 0,5 ml des biologisch mit $^{131}J^-$ markierten Blutserums brachte man auf die Säule und eluierte mit 0,9%iger Natriumchloridlösung. 1-ml-Portionen wurden aufgefangen und ihre Aktivität gemessen. Gleichzeitig bestimmte man die Verteilung der Serumproteine im Eluat durch Messung bei 280 nm mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II.

Abb. 3 zeigt die in zahlreichen Versuchen übereinstimmend ermittelte Auftrennung des Blutserums hinsichtlich Aktivität und Eiweiß. Bis zu 3 ml Eluat (Totvolumen) erscheint weder Radiojod noch Protein. Dann folgt bis zum 6. Milliliter quantitativ das an Serumeiweiß gebundene Radiojod. Drei weitere Milliliter enthalten weder Radiojod noch Eiweiß, etwa vom 10. bis 13. Milliliter wird das anorganische Radiojod eluiert.

Der erzielte Trenneffekt ist demnach für die Isolierung des PBI vom anorganischen Serumjod scharf und vollständig ausreichend. Es wurde daher versucht, diese Trenntechnik auf die mikrochemische Bestimmung des PBI-Gehaltes inaktiver Serumproben zu übertragen.

Methodik und Ergebnisse

Untersucht wurden jeweils 0,5 ml verschiedener Blutserumproben. Die ersten 3 ml des Eluates wurden verworfen, die nächsten 3 unmittelbar in die Veraschungspfeife der Jodbestimmungsapparatur[5] übergeführt. Die so gewonnenen Serumeiweißproben unterwarfen wir unter Umgehung der Trichloressigsäurefällung direkt der Veraschung und mikrochemischen

Jodbestimmung nach der Arbeitsvorschrift[5]. Die Tabelle enthält eine Gegenüberstellung von Ergebnissen der PBI-Bestimmung nach Trichloressigsäurefällung und nach Auftrennung mit Sephadex.

Der Blindwert betrug bei beiden Methoden übereinstimmend 0,009 μg Jod. Beide Verfahren besitzen dieselbe Genauigkeit.

Tabelle 1

Serum Nr.	μg % PBI nach Fällung mit Trichloressigsäure	μg % PBI nach Trennung mit Sephadex
1	9,9	10,2
2	2,3	2,2
3	2,3	2,3
4	3,0	3,0
5	2,1	1,9
6	4,0	4,2
7	3,1	2,9
8	4,0	3,9
9	2,5	2,4
10	12,8	12,6
11	7,7	7,5
12	5,9	6,1

Besonders augenfällig ist der Vorteil der neuen Methode an nachstehendem Ergebnis:

0,5-ml-Proben eines Blutserums, dessen PBI-Gehalt übereinstimmend nach Trichloressigsäurefällung und Sephadexauftrennung mit 3,5 μg% ermittelt war, wurden 100 μg Jodid als Natriumjodid zugefügt. Dies entspricht einem anorganischen Jodgehalt von 20000 μg%. Die Abtrennung des anorganischen Jods auf Sephadexsäulen war quantitativ, die PBI-Bestimmung ergab in drei Parallelbestimmungen 3,6 μg%. Mit Trichloressigsäure gefällte und zweimal gewaschene Proben desselben Serums erbrachten hingegen bei der PBI-Bestimmung 188 μg%.

Diskussion

Die Molekülsiebung durch Gel-Filtration mit Sephadex ist nach den vorliegenden Ergebnissen auf Substanzmengen in Größenordnungen von Mikro- und Submikrogrammengen anwendbar. Es werden quantitative und hinsichtlich der Lage der Substanzen im Eluat reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Die unter 1. beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß sich anorganische Ionen auf Sephadex in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und der Wahl der Quell- und Elutionsflüssigkeit unterschiedlich verhalten. Anionen in Lösungen geringer Ionenstärke werden von Sephadex abgestoßen, Kationen hingegen unmittelbar bei Berührung mit dem Gel festgehalten. Bei Wahl 0,9%iger Kochsalzlösung erscheinen Anionen und Kationen unabhängig von ihrer Konzentration quantitativ an derselben Stelle im Eluat.

Offenbar wird die Molekülsiebung bei Untersuchungslösungen geringer Ionenstärke von Ladungseffekten überlagert. Sephadex-Gel enthält wahrscheinlich geringe Mengen Carboxylgruppen, die mit üblichen

Analysenmethoden kaum nachzuweisen sind. Bei extrem kleinen Ionenstärken hat man deshalb mit Ionenaustauschadsorption zu rechnen, die unsere Ergebnisse mit $^{60}Co^{2+}$ erklären. Anderseits stoßen die Carboxylgruppen in der Gel-Struktur die Anionen ab, wie unsere Versuchsergebnisse mit $^{131}J^-$ und $^{35}SO_4^{2-}$ zeigen*.

Die Anwendung der Gel-Filtration mit Sephadex auf die mikrochemische PBI-Bestimmung im Blutserum beseitigt die zahlreichen Schwierigkeiten, die sich bei Anwesenheit von viel anorganischem Jod im Blut ergeben. Der übliche Gehalt an anorganischem Serumjod beträgt nur 0,0 bis 2,0 μg%, kann sich aber bei exogener Jodzufuhr bedeutend erhöhen. Da man für die mikrochemische Jodbestimmung[5] nur 0,5 ml Blutserum benötigt, müssen 0,00 bis 0,01 μg Jodid vom eiweißgebundenen Jod abgetrennt werden. Aus therapeutischen Gründen zugeführte oder von der Umwelt aufgenommene hohe Jodmengen steigern in extremen Fällen den Gehalt an anorganischem Jod im Blutserum bis zu etwa 20000 μg%. In solchen Fällen war bisher durch Eiweißfällung nur schwer und unter erheblichem Zeit- und Arbeitsaufwand ein richtiges Resultat bei der PBI-Bestimmung zu erzielen (Normalgehalt 3,0 bis 7,6 μg%).

Die unter 2. mitgeteilten Ergebnisse beweisen die gute Brauchbarkeit der Trennung mit Sephadex sowohl für kleinste als auch für extrem hohe Jodidmengen. Die Abtrennung ist scharf, quantitativ und reproduzierbar. Richtig bereitete Sephadexsäulen weisen über Monate dieselben Trenneigenschaften auf. Im Vergleich zur Trichloressigsäurefällung bzw. Dialyse ergibt sich auch ein erheblicher Vorteil hinsichtlich der Arbeitszeit. In 9 Minuten ist die Abtrennung des PBI beendet, nach weiteren 11 Minuten Durchfluß der 0,9%igen Natriumchloridlösung ist die Säule wieder einsatzbereit. Zur Zeit steht eine automatische Apparatur in Erprobung, über die später berichtet werden wird.

Die Gel-Filtration mit Sephadex eignet sich nach orientierenden Versuchen mit ^{131}J-markiertem Thyroxin auch bestens für Untersuchungen des Bindungsvermögens von Proteinen für verschiedene Substanzen.

Zusammenfassung

Die Gel-Filtration bietet bei der Entsalzung von Proteinlösungen im Vergleich zu Dialyse und den Methoden der Eiweißfällung erhebliche Vorteile. Mit Hilfe radioaktiver Isotope wurde das Verhalten anorganischer Ionen (Milligramm- bis Submikrogrammengen) an Sephadex-

* Wir sind Herrn Dr. *Jerker Porath*, Institut für Biochemie, Universität Uppsala, für eine wertvolle schriftliche Diskussion unserer Ergebnisse dankbar. Nach seiner Mitteilung nützte er den Ionenausschluß bei positiv geladenen Sephadexderivaten zur Trennung basischer Polypeptide aus und erhielt dabei Effekte, die unseren Ergebnissen mit Jodidionen ähnlich sind.

mikrosäulen untersucht. Danach verhalten sich anorganische Ionen je nach Wahl ihrer Konzentration und der Quell- und Elutionsflüssigkeit unterschiedlich. In 0,9%iger Natriumchloridlösung treten auch Submikrogrammengen von Kationen und Anionen in die Gel-Phase ein; sie sind quantitativ und reproduzierbar vom Eiweiß, das von der Gel-Phase ausgeschlossen bleibt, abtrennbar. Auf Grund der mitgeteilten Versuchsergebnisse ist die Gel-Filtration mit Sephadex G-25 auf die Isolierung des proteingebundenen Serumjods (PBI) von anorganischem Jod anwendbar. Sie bewährt sich im Gegensatz zu den bisher bekannten Trennmethoden auch bei Blutserum mit extrem erhöhtem Jodidgehalt. Einen weiteren Vorteil bildet die erzielte Arbeits- und Zeitersparnis.

Summary

In comparison with dialysis and the methods of protein precipitation, gel filtration offers considerable advantages in the removal of salts from protein solutions. The behavior of inorganic ions (milligram- to submicrogram amounts) was studied on Sephadex micro-columns with the aid of radioactive isotopes. Inorganic ions were found to behave diversely depending on the concentration chosen and the swelling- and elution liquid. In 0.9% sodium chloride solution, submicrogram amounts of cations and anions also enter the gel phase; they can be separated quantitatively and reproducibly from the protein, which remains excluded from the gel phase. On the basis of the experimental data furnished, the gel filtration with Sephadex G-25 can be used for the isolation of protein-bounded serum iodine (PBI) from inorganic iodine. In contrast to the previous methods of separation, it is likewise useful for blood serums with extremely augmented iodide content. The saving in time and work is a further advantage.

Résumé

La filtration sur gel offre dans le relargage des solutions de protéines des avantages importants, par comparaison avec la dialyse et les méthodes de précipitation des protéines. On a étudié, au moyen d'isotopes radioactifs le comportement des ions minéraux (en quantités de l'ordre du milligramme jusqu'aux quantités submicro) sur microcolonnes Sephadex. D'après cela, les ions minéraux se comportent différemment suivant leur concentration, la solution mère et le liquide d'élution. Dans une solution de chlorure de sodium à 0,9%, on trouve des cations et des anions dans la phase gel en quantités submicro; on peut les séparer quantitativement et de façon reproductible à partir de la protéine, qui reste hors de la phase gel. D'après les résultats expérimentaux communiqués, la filtration sur gel, avec Sephadex G-25 est applicable à l'isolement de l'iode du sérum lié aux protéines (PBI) de l'iode minéral. Cette méthode convient, à l'opposé des méthodes de séparation connues jusqu'ici, également au sérum sanguin à teneur en iode extrêmement élevée. Les gains de temps et de travail obtenus fournissent un avantage supplémentaire.

Literatur

[1] *J. Porath* und *P. Flodin*, Nature **183**, 1657 (1959).
[2] *J. Porath*, Clin. Chim. Acta **4**, 776 (1959).

[3] *J. Porath*, Biochim. Biophys. Acta **39**, 193 (1960).
[4] *B. Gelotte*, J. Chromatography **3**, 330 (1960).
[5] *H. Spitzy*, *M. Reese* und *H. Skrube*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 488.
[6] *A. Pillat*, *F. Trichtel* und *M. Oberhummer*, Mikrochim. Acta [Wien]. **1957**, 520.
[7] *G. Hitzenberger*, *N. Honetz* und *R. Kotzaurek*, Wien. klin. Wschr. **70**, 595 (1958).
[8] *E. Lauda* und *H. Lieb*, Wien. klin. Wschr. **71**, 121 (1959).
[9] *E. Lauda*, Wien. klin. Wschr. **71**, 343 (1959).
[10] *H. Frischauf*, Wien. klin. Wschr. **71**, 344 (1959).
[11] *J. Artner*, Wien. klin. Wschr. **71**, 608 (1959).
[12] *H. Schön*, Das ärztliche Laboratorium **5**, 363 (1959).
[13] *A. Pillat*, *F. Trichtel* und *M. Oberhummer*, Arch. Ophthalmologie **161**, 319 (1959).
[14] *F. Trichtel* und *H. Trichtel*, Arch. Ophthalmologie **161**, 290 (1959).
[15] *H. Frischauf*, *N. Honetz*, *H. Jesserer*, *R. Kotzaurek* und *N. Stefenelli*, Dtsch. Arch. klin. Med. **206**, 124 (1960); **206**, 299 (1960).
[16] *H. Lieb* und *H. Spitzy*, Fundamenta Balneo-Bioclim. **1**, 261 (1960).
[17] *N. Honetz* und *R. Kotzaurek*, Klin. Wschr. (Berlin) **38**, 494 (1960).
[18] *H. Spitzy*, Vortrag beim IV. Intern. Symposion „Radioaktive Isotope", 7. bis 10. Januar 1960, Bad Gastein; Strahlentherapie Sonderband **45**, 350 (1960).
[19] *B. Skanse* und *I. Hedenskog*, Skand. J. Clin. Lab. Investigation **7**, 291 (1955).
[20] *P. Vilkki*, Skand. J. Clin. Lab. Investigation **10**, 272 (1958).

Aus dem Deutschen Institut für Fettforschung, Münster i. W.

Die Analyse von Tocopherolgemischen mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie* **

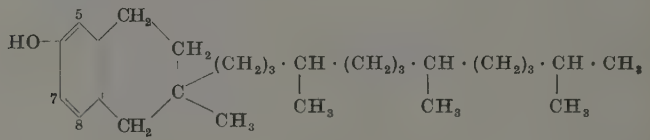
Von

A. Seher

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 15. November 1960)

Die natürlichen Tocopherole unterscheiden sich lediglich durch Zahl und Stellung der Methylgruppen im Benzolring des Tocols.



Tocol

α-Tocopherol = 5,7,8-Trimethyl-tocol
β-Tocopherol = 5,8-Dimethyl-tocol
γ-Tocopherol = 7,8-Dimethyl-tocol
ζ-Tocopherol = 5,7-Dimethyl-tocol
δ-Tocopherol = 8-Methyl-tocol
ε-Tocopherol = 5-Methyl-tocol
η-Tocopherol = 7-Methyl-tocol

Trotz dieser geringen chemischen Differenzierung weichen die biologischen Wertigkeiten zum Teil erheblich voneinander ab. Auch die oxydationshemmende Wirkung der verschiedenen Tocopherole zeigt große Unterschiede. Eine Übersicht über bisher festgestellte Relationen vermittelt die Tabelle 1, in der das unterschiedliche Verhalten der optischen Isomeren unberücksichtigt geblieben ist.

* Herrn Prof. Dr.-Ing. *G. Gorbach* zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen anläßlich der Vortragstagung 1960 der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft am 24. Oktober 1960 in Hamburg.

Tabelle 1. Wirkungsunterschied der Tocopherole

	Tocopherol			
	α-	β-	γ-	δ-
I. Biologische Wertigkeit				
Sterilitätstest[1]	100	33	1	< 1
Gewichtszunahme[2]	100	25	19	—
Vitamin-A-Verwertung[3]	100	100	100	100
II. Antioxydative Wertigkeit				
Vitamin-A-Oxydation[4]	100	110	160	170
Fettoxydation (Schmalz)[5]	100	150	330	—

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß eine Beurteilung der Wirksamkeit natürlicher Tocopherolkonzentrate nur nach qualitativer und quantitativer Analyse der darin enthaltenen Tocopherole möglich ist. Die zu erwartende Wertigkeit eines Präparates ist außer von der Zusammensetzung auch von dem Verwendungszweck als Therapeuticum oder Antioxydans abhängig.

Infolge der geringen konstitutionellen Unterschiede der einzelnen Tocopherole sind differenzierte Bestimmungsmethoden nur bedingt brauchbar oder sehr aufwandreich. Zur Trennung haben sich chromatographische Methoden bewährt. Neben den bekannten Adsorptionssäulen wurden in den letzten Jahren einige papierchromatographische Verfahren beschrieben[6]. Zwischen beiden Prinzipien steht die Dünnschichtchromatographie, die die Vorteile genau definierter Adsorbentien von einstellbarer Aktivität mit der bequemen Arbeitsweise der aufsteigenden Papierchromatographie und der leichten Sichtbarmachung der getrennten Komponenten vereinigt. Sie wurde in der von *E. Stahl*[7] entwickelten Arbeitstechnik benutzt*, die sich bei früheren Versuchen zur Analyse synthetischer Antioxydantien bewährt hatte[8]. Auf Schichten von Kieselgel mit Chloroform oder auf Aluminiumoxyd** mit Benzol als Laufmittel trennen sich die Tocopherole nach Anzahl der vorhandenen Methylgruppen in Trimethyl-, Dimethyl- und Methyltocole***, wie dies in Abb. 1 und 2 dargestellt ist.

Um die Substanzen sichtbar zu machen, wurden beide Chromatogramme mit einer 20%igen alkoholischen Lösung von Phosphormolybdänsäure besprüht, die bei Zimmertemperatur 2 bis 3 Minuten zur Reaktion

* Die Geräte lieferte die Firma C. Desaga, Heidelberg.

** Verwendet wurden: „Kieselgel G" für Dünnschichtchromatographie der Firma E. Merck, Darmstadt, und Aluminiumoxyd Fluka für die Dünnschichtchromatographie.

*** Der Firma Hoffmann-La Roche, Basel, bin ich für die Überlassung von Proben zu Dank verpflichtet.

benötigte. Anschließend wurden die Platten mit gasförmigem Ammoniak behandelt, wodurch die Flecken tiefblau auf weißem Untergrund erschienen. Unter den in einem Flecken vereinigten Dimethyltocolen, β-, γ- und ζ-Tocopherol sind die β- und γ-Verbindung

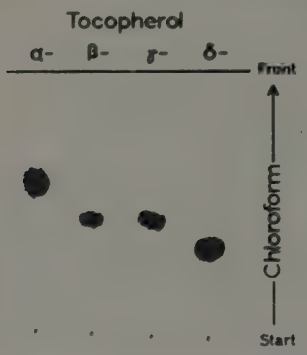


Abb. 1. Trennung der Tocopherole auf Kieselgel Laufmittel: Chloroform über P_2O_5 getrocknet, Steighöhe: 12 cm, Laufzeit: zirka 45 Minuten

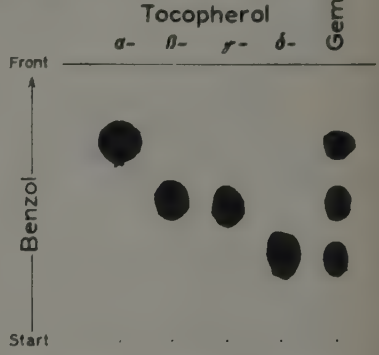


Abb. 2. Trennung der Tocopherole auf Aluminiumoxyd Laufmittel: Benzol über Natrium getrocknet, Steighöhe: 12 cm, Laufzeit: zirka 45 Minuten

besonders häufig. Eine Unterscheidung der beiden Isomeren ist möglich durch Anfärbung des Dünnschichtchromatogramms mit dem von *Schultz*

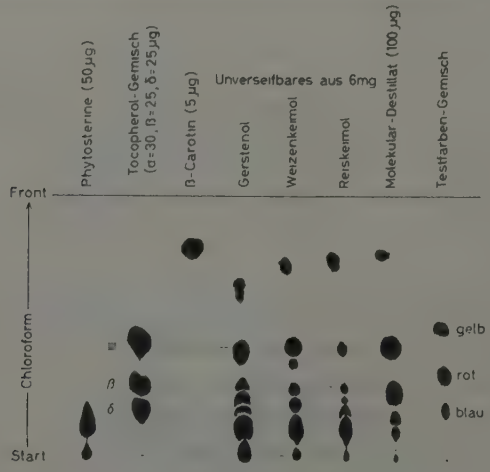


Abb. 3. Dünnschichtchromatogramme verschiedener Vitamin E-Konzentrate

und *Strauss*[9] modifizierten Cer(IV)-sulfat-Reagens nach *Sonnenschein*. β-Tocopherol liefert bei dieser Behandlung braune Flecken, während γ-Tocopherol blau gefärbt wird.

Bei dieser Analyse erfolgt nicht nur die Trennung der Tocopherole untereinander, sondern auch von den in der Natur mit ihnen vergesellschafteten Begleitstoffen, wie sie im Unverseifbaren der Öle und Fette oder in Molekulardestillaten enthalten sind. Abb. 3 zeigt einige Beispiele derartiger Trennungen auf Kieselgel. Zur Anfärbung diente Phosphormolybdänsäure. Zuerst erscheinen die blauen Flecken für α-Tocopherol,

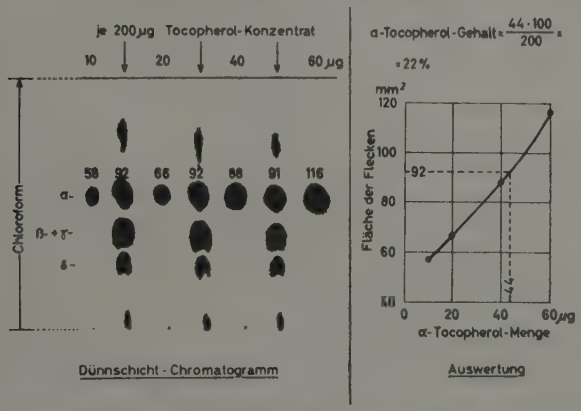


Abb. 4. Quantitative Auswertung des Dünnschichtchromatogramms eines Tocopherolgemisches

dann folgen die anderen Tocopherole und die am Startfleck zurückbleibenden Substanzen. Nach etwa 5 Minuten werden die weiteren Komponenten sichtbar. Erst nach Ablauf von 10 Minuten bilden die gewanderten Phytosterine braune Flecken. Sowohl die Farbnuancierung als auch die zeitliche Aufeinanderfolge lassen eine gute Differenzierung der Flecken zu. Durch Bedampfen mit Ammoniak nehmen alle Substanzen einheitliche Blaufärbung an. Das Testfarbengemisch, eine benzolische Lösung von Buttergelb, Sudanrot und Indophenol, läßt während des Chromatographierens eine laufende Kontrolle des Trennvorgangs zu.

Neben der qualitativen Analyse von Tocopherolgemischen gestattet die Dünnschichtchromatographie auch eine annähernd quantitative Auswertung. Bei einer früheren Untersuchung über synthetische Antioxydantien wurde beobachtet, daß die Größe der Flecken in einer festen Relation zur Substanzmenge steht[10]. Die absolute Fläche der Flecken wird darüber hinaus von unvermeidbaren Schwankungen in der Dicke der Trennschicht und ihrer Aktivität beeinflußt. Daher kann die Aus-

wertung nur innerhalb eines Dünnschichtchromatogrammes durch Vergleich der relativen Fleckengröße erfolgen. Ein ähnliches Bestimmungsprinzip ist bereits bei papierchromatographischen Arbeiten beschrieben worden[11]. Im Dünnschichtchromatogramm kann die Fläche der Flecken wegen ihrer scharfen Begrenzung gut planimetriert werden. Besonders sind hierfür die früher beschriebenen Kontaktkopien[8] zu verwenden, die auch für die Dokumentation der Chromatogramme geeignet sind. Abb. 4 zeigt ein zur quantitativen Auswertung geeignetes Chromatogramm.

Auf drei Startpunkte wurde je eine Menge von 200 μg des zu untersuchenden Tocopherolgemisches aufgetragen. Jeweils daneben erfolgte die Aufgabe einer steigenden Reihe von reinem α-Tocopherol (10, 20, 40 und 60 μg). Das Chromatogramm wurde, wie bereits beschrieben, entwickelt und mit Phosphormolybdänsäure angefärbt. Nunmehr erfolgte die Messung aller für α-Tocopherol erhaltenen Flecken. Die Ergebnisse sind in der Abb. 4 jeweils über den Flecken eingetragen. Aus Größe und Auftropfung des reinen α-Tocopherols wurde die Auswertungskurve konstruiert. Aus dieser Kurve ist für die Fläche der Untersuchungsprobe die zugehörige Substanzmenge zu entnehmen. Im gezeigten Beispiel sind es 44 μg α-Tocopherol in 200 μg der Probe, einem Gehalt von 22% entsprechend. In Tabelle 2 ist dieses Ergebnis mit dem Resultat bekannter Untersuchungsmethoden verglichen.

Tabelle 2. Tocopherolbestimmung in einem Gemisch

Tocopherol	Methode	Gehalt
Gesamt-Tocopherol	*Emmerie* und *Engel*[12]	49,8
Nicht-α-Tocopherol	FAO[13]	26,1
α-Tocopherol	als Differenz berechnet	23,7
α-Tocopherol	Dünnschichtchromatographie	22,0

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. h. c. *H. P. Kaufmann*, möchte ich für seine stets wohlwollende Förderung meiner Arbeiten auch an dieser Stelle den besten Dank aussprechen. Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte die vorliegenden Untersuchungen in dankenswerter Weise durch materielle Hilfe.

Zusammenfassung

Die Dünnschichtchromatographie bietet bei der differenzierten Tocopherolanalyse eine schnell auszuführende und einfache Ergänzung der chemisch-kolorimetrischen Methoden. Sie gestattet den qualitativen Nachweis der vorhandenen Tocopherole und darüber hinaus auch die angenähert quantitative Bestimmung der Hauptkomponenten des Gemisches, wie α-, β- oder γ-Tocopherol.

Summary

Thin layer chromatography provides a rapid and simple supplementation of the chemical-colorimetric methods in the differential analysis of tocopherol. It permits the qualitative revelation of the tocopherol present and also even an approximate quantitative determination of the main components of the mixture, such as α-, β-, or γ-tocopherol.

Résumé

La chromatographie en couches minces fournit dans l'analyse des différents tocophérols un complément simple et d'exécution rapide, aux méthodes chimico-colorimétriques. Elle permet la recherche qualitative des tocophérols présents, et, de plus, le dosage quantitatif approximatif des composants principaux du mélange, comme les α-, β- ou γ-tocophérols.

Literatur

[1] *P. L. Harris, J. L. Jensen, M. Joffe* und *K. E. Mason*, J. Biol. Chem. **156**, 491 (1944).

[2] *H. Gottlieb, F. W. Quackenbush* und *H. J. Steenbock*, J. Nutrit. **25**, 433 (1943).

[3] *K. C. D. Hickman, M. W. Kaley* und *P. L. Harris*, J. Biol. Chem. **152**, 303 (1944).

[4] *W. Wachs*, Biochem. J. **319**, 516 (1949); vgl. *E. L. Hove* und *Z. Hove*, J. Biol. Chem. **156**, 623 (1944).

[5] *H. S. Olcott* und *O. H. Emerson*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1008 (1937).

[6] *J. Green, S. Marcinkiewicz* und *P. R. Watt*, J. Sci. Food Agric. **6**, 274 (1955); *K. W. Biefer* und *H. Hadorn*, Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. Hyg. (Bern) **47**, 445 (1956); *H. R. Bollinger* und *M. L. Bollinger-Quaife*, Transactions of the 3rd International Congress on Vitamin E. Verona: Verlag Valdonega. 1955.

[7] *E. Stahl*, Chem.-Ztg. **82**, 323 (1958); Fette, Seifen, Anstrichmittel **60**, 1027 (1958).

[8] *A. Seher*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 345 (1959).

[9] *O. E. Schultz* und *D. Strauss*, Arzneimittel-Forsch. **5**, 342 (1955).

[10] *A. Seher*, Die Nahrung, **4**, 466 (1960).

[11] Siehe *D. Waldi*, Chromatographie, 2. Aufl. Darmstadt: Verlag E. Merck. 1959. S. 67.

[12] *A. Emmerie* und *C. Engel*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **57**, 1351 (1938); **58**, 283, 895 (1939); **59**, 246 (1940); **60**, 104 (1941).

[13] Food and Agriculture Organisation der UN, Specifications for Identity and Purity of Food Additives, Third Report of the Joint FAO/WHO Expert Comitee on Food Additives 1958, FAO 59/3/2140.

Aus dem AEG-Forschungsinstitut Frankfurt

Zur Spurenanalyse reinen Goldes*

Von

Franz A. Pohl und Willi Bonsels

(Eingegangen am 24. Oktober 1960)

Gold wird in der Halbleitertechnik in Form dünner Folien als Trägermetall für Dotierungsmaterial wie z. B. Antimon oder Bor verwendet. Zur Vermeidung unerwünschter Dotierungseffekte wird dabei möglichst hohe Reinheit des als Ausgangssubstanz gewählten Goldes gefordert.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, über analytische Methoden ausreichender Empfindlichkeit und Genauigkeit zur Feststellung des Reinheitsgrades bzw. der Zusammensetzung unlegierter und legierter Goldproben zu verfügen.

Unter Anwendung der Polarographie, Spektralanalyse und Aktivierungsanalyse haben wir für die Elemente Arsen, Bor, Wismut, Cadmium, Kupfer, Eisen, Nickel, Blei, Antimon und Zink entsprechende Bestimmungsverfahren ausgearbeitet.

Der vorliegende Bericht beschäftigt sich mit der polarographischen Bestimmung von Spuren Wismut, Cadmium, Kupfer, Eisen, Nickel, Blei und Zink in reinem Gold.

Allgemeines über die polarographische Analyse von Gold

Bei der polarographischen Analyse stört Gold infolge Amalgambildung mit dem als Elektrode dienenden Quecksilber und muß deshalb vorher von den zu bestimmenden Spuren vollständig abgetrennt werden. Nach den in der Spurenanalyse für Trennungen zu beachtenden Grundprinzipien erscheint hierfür eine Extraktion am geeignetsten. Gold ist aus salzsaurer und auch aus bromwasserstoffsaurer Lösung mit verschiedenen organischen Solvenzien extrahierbar, wobei die Elemente Wismut, Cadmium, Kupfer, Nickel, Blei und Zink bei der Extraktion mit verschiedenen Äthern aus den genannten Säuren stets in der Säurephase verbleiben, während Eisen bei bestimmten Säurenormalitäten

* Herrn Prof. Dr.-Ing. *Georg Gorbach* zum 60. Geburtstag gewidmet.

gemeinsam mit dem Gold in die organische Phase übertritt. Bei der Extraktion mit Diisopropyläther aus 3-n Bromwasserstoffsäure verbleibt Eisen quantitativ in der Säurephase, während Gold weitgehend in die Ätherphase geht.

Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, Gold von allen obengenannten Verunreinigungen in einem einfachen Extraktionsverfahren quantitativ abzutrennen und die in der Säurephase verbleibenden Elemente nach Wegdampfen der Säure polarographisch frei von Störungen zu bestimmen. Dieser Weg liegt der im folgenden beschriebenen Methode zugrunde. Für die polarographische Bestimmung werden aus Gründen der besseren Meßbarkeit der einzelnen Elemente drei verschiedene Grundlösungen verwendet und die Elemente in drei Gruppen, und zwar: Kupfer, Cadmium, Nickel und Zink in ammoniakalischer Lösung, Wismut und Blei in saurer Natriumtartratlösung und Eisen in ammoniakalischer Ammoniumtartratlösung zur Bestimmung gebracht.

Reagenzien

Salpetersäure 6-n, aus redest. Salpetersäure durch Verdünnen;

Königswasser, aus redest. Salzsäure und redest. Salpetersäure hergestellt;

Bromwasserstoffsäure 3-n, aus redest. Bromwasserstoffsäure durch Verdünnen;

Diisopropyläther, nach Schütteln mit Eisen(II)-sulfat über Natronlauge redest.;

Schwefelsäure 6-n, aus Schwefelsäure p. a. des Handels;

Perchlorsäure p. a., aus dem Handel;

Hydrazinsulfatlösung, 1%ige wäßrige Lösung.

Grundlösungen zur polarographischen Bestimmung

Grundlösung A: 6-n Ammoniak, hergestellt durch Einleiten von NH_3-Gas in bidest. Wasser unter Kühlung und Verdünnung.

Grundlösung B: 0,5-m Natriumtartrat, p_H 4,5, hergestellt aus Weinsäure, die mit Natronlauge auf p_H 4,5 eingestellt wird.

Die Grundlösung wird über einer Hg-Elektrode als Kathode 2 Tage bei einer Spannung von 2,5 V elektrolytisch gereinigt.

Grundlösung C: 0,5-m Ammoniumtartrat in 1-n Ammoniak, hergestellt mit dem unter A beschriebenen Ammoniak.

Diese Grundlösung wurde wie Grundlösung B elektrolytisch gereinigt.

Analysenvorschrift

Zerkleinerung und Vorbereitung der Probe

Die Goldprobe wird je nach Beschaffenheit durch Schneiden oder Bohren zerkleinert. Die Zerkleinerung wird nicht weitergetrieben als für eine Einwaage von etwa 500 mg notwendig ist.

Zur Reinigung von oberflächlichen Verunreinigungen wird die zerkleinerte Goldprobe in einem 25-ml-Quarzbecherglas dreimal mit je 10 ml 6-n Salpetersäure geätzt. Die Lösung wird jeweils dekantiert. Anschließend wird die Säure mit bidest. Wasser ausgewaschen und die Probe im Trockenschrank bei 100° C getrocknet.

Einwaage und Lösen der Probe

Von der so behandelten Probe werden je 500 mg für die Bestimmung einer Elementgruppe in Paralleleinwaagen in 25-ml-Quarzbechergläsern eingewogen und mit je 1 bis 2 ml Königswasser bei zirka 100° C möglichst im geschlossenen System[1] auf einem Aluminiumheizblock in Lösung gebracht. Die gelösten Proben werden durch zusätzliches Erhitzen von oben mit einem Quarzstrahler soweit eingedampft, daß das Goldsalz beim Erkalten auskristallisiert.

Trennung des Goldes von den Verunreinigungen

Der so anfallende Rückstand jeder Einwaage wird zweimal mit 2 ml und einmal mit 1 ml 3-n Bromwasserstoffsäure (Gesamtvolumen = 5 ml) in einen 50-ml-Schüttelzylinder übergeführt. Danach wird diese Phase dreimal 3 Minuten mit je 10 ml Diisopropyläther extrahiert. Nach der dritten Extraktion wird die Säurephase in ein Quarzspitzröhrchen abgelassen und unter Stickstoffatmosphäre in einem Quarzgefäß[1] im abgeschlossenen System eingedampft. Zum Rückstand werden 1 Tropfen 6-n Schwefelsäure und 0,2 ml Perchlorsäure zugegeben und vorhandene organische Reste durch Abrauchen zerstört. Das Abrauchen erfolgt ebenfalls im geschlossenen System unter Stickstoffatmosphäre.

Die so gewonnenen Rückstände werden mit 0,2 ml der entsprechenden Grundlösung aufgenommen. Die Rückstände, in denen Eisen bestimmt werden soll, werden zur Reduktion mit je 1 Tropfen 6-n Schwefelsäure und 1 Tropfen Hydrazinsulfatlösung versetzt, auf der Mikroflamme unter Schwenken leicht erwärmt und nochmals eingedampft.

Die polarographische Messung von Cu, Cd, Ni und Zn

Zur Bestimmung dieser Elemente wird der nach Extraktion des Goldes erhaltene Rückstand mit 0,2 ml der Grundlösung A mit einer 0,2-ml-Auswaschpipette versetzt und nach dem Lösen mit der gleichen Pipette in eine polarographische Mikrozelle[1] zur Messung übergeführt.

Die Abscheidungspotentiale liegen bei Verwendung des Kathodenstrahlpolarographen K 1000 bei folgenden Spannungen:

Cu	— 0,42 V	Ni	— 0,98 V
Cd	— 0,70 V	Zn	— 1,27 V

Die Messung von Bi und Pb

Der Rückstand, in dem Bi und Pb bestimmt werden sollen, wird mit 0,2 ml Grundlösung B wie oben angegeben versetzt und in die Mikrozelle gebracht. Die Abscheidungspotentiale sind:

Bi ..... — 0,49 V Pb ..... — 0,71 V

Die Messung von Fe

Fe wird in dem mit Hydrazinsulfat behandelten Rückstand mit 0,2 ml Grundlösung C aufgenommen und zur Messung gebracht. Das Abscheidungspotential ist:

Fe ..... — 1,40 V

Eichkurven und Empfindlichkeit

Die Eichkurven für die oben angeführten Elemente werden unter den gleichen Bedingungen wie in der Analysenvorschrift angegeben aufgestellt, indem man zu einem durch Extraktion gereinigten Goldsalz abgestufte Mengen von 0,1 bis 100 μg der entsprechenden Elemente zusetzt und nach obiger Vorschrift behandelt.

Die Empfindlichkeit der Bestimmung reicht bei Verwendung des Kathodenstrahlpolarographen bei Kupfer, Zink, Blei und Eisen bis 10^{-5}% und bei Wismut, Cadmium und Nickel bis 10^{-6}%, wobei die Genauigkeit bis 10^{-3}% $\pm$ 10%, unterhalb 10^{-3}% $\pm$ 10 bis 20% beträgt.

Tabelle 1. Analysenergebnisse verschiedener Goldproben des Handels

Element	Probe A in %	Probe B in %	Probe C in %
Wismut	0,000002	< 0,000001	< 0,000001
Cadmium	0,000004	< 0,000001	< 0,000001
Kupfer	0,00075	0,00008	0,00002
Eisen	0,0012	0,00037	0,00001
Nickel	0,00043	0,00005	< 0,000001
Blei	0,00012	0,00006	< 0,00001
Zink	0,00065	0,00016	0,00005

Für die sorgfältige Ausführung von Versuchen danken wir Frl. *A. Gottschlich*.

Zusammenfassung

Für die Bestimmung von Spuren der Elemente Wismut, Cadmium, Kupfer, Eisen, Nickel, Blei und Zink in reinem Gold bis 10^{-5}% wird zunächst das Gold durch Extraktion aus 3-n Bromwasserstoffsäure mit Diisopropyläther von den Verunreinigungen quantitativ getrennt,

wodurch Störungen bei der polarographischen Bestimmung ausgeschaltet werden. Die Spuren werden dann in drei Gruppen zur quantitativen polarographischen Messung gebracht.

Die genaue Analysenvorschrift sowie einige Analysenergebnisse werden angegeben.

Summary

For determining traces of bismuth, cadmium, copper, iron, nickel, lead, and zinc in pure gold down to 10^{-5}%, the gold is first separated quantitatively by extraction from 3 *N* hydrobromic acid with di-isopropyl ether. This eliminates interferences in the polarographic determination. The traces are then placed in three groups for the quantitative polarographic measurement. Detailed descriptions of the analytical procedure and also several analytical findings are supplied.

Résumé

Pour doser les traces des éléments bismuth, cadmium, cuivre, fer, nickel, plomb et zinc dans l'or pur, jusqu'à 10^{-5}%, on sépare en premier lieu l'or des impuretés, quantitativement, par extraction à l'éther diisopropylique, à partir d'une solution bromhydrique-3 *N*, ce qui élimine les interférences au cours du dosage polarographique. On sépare alors les traces en trois groupes, pour la polarographie quantitative. On communique le mode opératoire précis de l'analyse ainsi que quelques résultats.

Literatur

[1] *F. A. Pohl* und *W. Bonsels*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 641.

Aus der Chemisch-metallurgischen Versuchsanstalt der Niederrheinischen Hütte A. G., Duisburg, und dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Beitrag zur flammenphotometrischen Bestimmung kleiner Mengen Metalldiäthyldithiocarbamat nach Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff*

Von

E. Schöffmann und **H. Malissa**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Dezember 1960)

In Fortsetzung unserer Arbeiten, die bereits auf die analytische, insbesondere aber mikroanalytische Bedeutung und vielseitige Brauchbarkeit substituierter Dithiocarbamate hinwiesen, soll ein Weg zur quantitativen Erfassung verschiedener, durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln abtrennbarer Metallcarbamate gezeigt werden.

Mit der photometrischen Auswertung solcher Auszüge haben sich bereits zahlreiche Arbeiten beschäftigt, unter anderem [1–5]. *Bode* und *Fabian* haben in ihrer Arbeit zur Verwendung organischer, mit Wasser nicht mischbarer Lösungsmittel in der Flammenphotometrie das Verhalten von Kupferdiäthyldithiocarbamat eingehend untersucht[6].

Im folgenden wird über die flammenphotometrische Bestimmung einiger Metalle berichtet, die in der Knallgasflamme gut angeregt und durch Verteilung zwischen zwei Lösungsmittelphasen gut abgetrennt werden können. Als Reagens wurde das handelsübliche Natriumdiäthyldithiocarbamat verwendet, da es bisher breiteste Anwendung gefunden hat.

Das Verhalten von Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel und Vanadium wurde zunächst untersucht. Die Erfassung weiterer Elemente sowie die Bestimmung mehrerer nebeneinander soll Gegenstand späterer Berichte sein. Die Extraktion geringer Mengen von Verunreinigungen in Verbindung mit flammenanalytischer Auswertung bietet sich zur Untersuchung von Reinststoffen an, worüber ebenfalls an dieser Stelle noch berichtet werden soll.

* Herrn Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach* zum 60. Geburtstag herzlichst gewidmet.

Über die Vorgänge bei der Zerstäubung organischer Lösungsmittel in der Flamme und die Wechselbeziehungen zwischen Lösungsmittel, Nachweisbarkeit und Flammentemperatur wurde schon verschiedentlich berichtet[7–9]. Gut brennbare Lösungsmittel, wie z. B. Alkohole, setzen die Flammentemperatur weniger herab als wäßrige Lösungen und ergeben infolge geringerer Oberflächenspannung eine kleinere Tröpfchengröße in der Flamme, wodurch die Anregung verbessert und die Nachweisempfindlichkeit erhöht wird. Diese Verhältnisse sind bei der Verwendung mit Wasser nicht mischbarer Lösungsmittel ähnlich, jedoch vielfach nicht

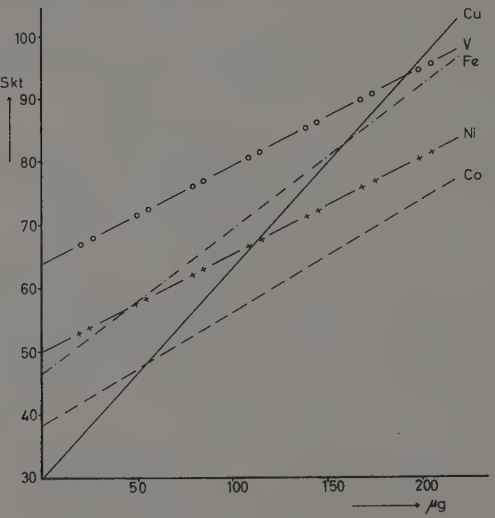


Abb. 1

so ausgeprägt, da die Flammentemperatur stärker herabgesetzt wird, vor allem bei chlorhaltigen Solventien. Der Flammenuntergrund ist ebenfalls wesentlich ausgeprägter, was berücksichtigt werden muß. Die Untergrundstrahlung ist beim Versprühen organischer Flüssigkeiten bei Direktzerstäuberbrennern (Beckman) meist stärker im Vergleich zu Wasser. Die Strahlung steigt in der Reihenfolge der unterschiedlichen Lösungsmittel, z. B. Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Tetrahydrofuran und Benzol, an. Am besten eignet sich Tetrachlorkohlenstoff, da dessen Wasseraufnahmevermögen sehr gering ist und die Extrakte mit Natriumsulfat gut getrocknet werden können. Dieses Trocknen ist im Hinblick auf gleichmäßige und reproduzierbare Zer-

stäubungsbedingungen unerläßlich. Die Extraktion der genannten Metalle erfolgte aus saurer Lösung[10].

Arbeitsvorschrift

Die Untersuchungslösungen enthielten 1 mg Metall in einem Milliliter 0,1-n Salzsäure. Eisen, Kupfer, Kobalt und Nickel wurden als Metalle in spektralreiner Qualität angewendet, Vanadium in Form von Ammoniumvanadat. Diese Grundlösungen wurden mit 0,1-n Salzsäure so verdünnt, daß 1 ml 10 μg Metall enthielt. 50, 100, 150 und 200 μg wurden jeweils in einen Schütteltrichter eingebracht, das Volumen auf zirka 80 ml mit 0,1-n Salzsäure ergänzt, 5 ml einer 1%igen NaDDC-Lösung zugesetzt und zweimal mit je 10 ml Tetrachlorkohlenstoff p. a. 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach Schichtentrennung wurde die organische Phase in einem 50-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen gesammelt und mit etwa 5 g Natriumsulfat getrocknet. So wurden mindestens 99,5% des entsprechenden Elementes ausgezogen. Eine Extraktion wurde ohne Metallzusatz durchgeführt und diente als Leerwert zur Untergrundmessung. Die organischen Phasen wurden auf übliche Art versprüht und die Emission bei folgenden Analysenlinien gemessen:

Tabelle 1

1 Skalenteil am Meßgerät entspricht		
für	bei nm	μg
Eisen	372,0	4,4
Kupfer	324,8	3,0
Kobalt	353,0	5,5
Nickel	352,0	6,5
Vanadium ...	576,0	6,5

Eisen 372,0, Kupfer 324,8, Kobalt 353,0, Nickel 352,5 und Vanadium 576,0 nm. Verwendet wurde ein Beckman-Spektralphotometer mit Flammenzusatz: Spaltbreite: 0,02 bis 0,06 mm; Brenngase: Wasserstoff 0,35 atü und Sauerstoff 0,70 atü.

Tabelle 2. Fehlergrenze bei jeweils 100 μg Metall

Eisen	$\pm$ 0,4 μg
Kupfer	$\pm$ 0,3 μg
Kobalt	$\pm$ 0,6 μg
Nickel	$\pm$ 0,7 μg
Vanadium	$\pm$ 0,7 μg

Die Abb. 1 zeigt die Eichgeraden für die einzelnen Elemente. Im untersuchten Bereich von 0 bis 200 μg herrscht durchwegs Linearität. Die unterschiedliche Neigung der Geraden zeigt die jeweils verschiedene Nachweisempfindlichkeit an, die auch der Tabelle 1 entnommen werden kann.

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmung wurde jeweils an zehn Extrakten von je 100 μg der einzelnen Elemente ermittelt.

Tabelle 2 zeigt, daß diese im Rahmen üblicher analytischer Fehlergrenzen liegt.

Zusammenfassung

Die flammenphotometrische Bestimmung von Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel und Vanadium nach Extraktion der Metalldiäthyldithiocarbamatverbindungen in Tetrachlorkohlenstoff aus stark saurer Lösung wird beschrieben. Auf die Anwendbarkeit zur Untersuchung von Reinststoffen wird hingewiesen.

Summary

The quantitative determination of iron, copper, cobalt, nickel and vanadium by flame photometry after extraction of the metal diethyldithiocarbamate compounds in carbon tetrachloride from strongly acid solution is described. The applicability to the study of highly pure materials is discussed.

Résumé

On décrit le dosage du fer, du cuivre, du cobalt, du nickel et du vanadium par photométrie de flamme après extraction des diéthyldithiocarbamates métalliques, dans le tétrachlorure de carbone, en solution fortement acide. On justifie l'applicabilité du procédé à l'étude de corps purs.

Literatur

[1] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **143**, 182 (1954).

[2] *K. L. Cheng* und *R. H. Bray*, Analyt. Chemistry **25**, 655 (1953).

[3] *J. M. Chilton*, Analyt. Chemistry **25**, 1274 (1953).

[4] *R. J. Martens* und *R. E. Githens* Sen., Analyt. Chemistry **24**, 991 (1952).

[5] *R. Pribil*, *J. Jenik* und *M. Kobrova*, Chem. Listy **46**, 603 (1952); zit. nach Z. analyt. Chem. **144**, 220 (1955).

[6] *H. Bode* und *H. Fabian*, Z. analyt. Chem. **162**, 328 (1958).

[7] *S. Eckhard* und *A. Püschel*, Z. analyt. Chem. **172**, 334 (1959).

[8] *A. Fink*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 314.

[9] *R. Hermann*, Flammenphotometrie. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag. 1956.

[10] *H. Malissa* und *S. Gomišcek*, Z. analyt. Chem. **169**, 401 (1959).

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie und -technologie der Humboldt-Universität zu Berlin

Polarographische Studien über das Verhalten von p-Benzochinon und p-Benzohydrochinon während der Autoxydation von Äthyllinolat*

Von

K. Täufel, F. Kretzschmann und Cl. Franzke

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Oktober 1960)

Trotz eines überaus umfangreichen Schrifttums ist der Chemismus der Wirkungsweise von Antioxydantien gegenüber olefinischen Fetten und Fettsäuren bisher nur teilweise bekannt. Die offenen Fragen betreffen sowohl das chemische Schicksal des Fettsubstrates, wie das der antioxydativen Stoffe. Zur vertiefenden Aufklärung der anstehenden Problematik, die theoretisch und praktisch von gleich wichtiger Bedeutung ist, wurde die polarographische Arbeitsweise herangezogen und auf die Autoxydation von Äthyllinolat in Gegenwart von Hydrochinon, Chinon sowie Chinhydron als Modellsystem angewendet; über die benutzte Technik wird im folgenden berichtet.

I. Materialien

1. Äthyllinolat

Aus den Gesamtfettsäuren von Baumwollsaatöl wird nach *Cl. Franzke* und *G. Ittrich*[1] Tetrabromstearinsäure (Schmp. 115,5°) dargestellt; durch Abspalten von Bromwasserstoff und gleichzeitige Veresterung[2] mit Äthanol läßt sich Äthyllinolat in einer für die Versuche genügenden Reinheit darstellen [Säurezahl 0,0; Peroxydzahl 0,1; Verseifungszahl 183 (Theorie 182); Jodzahl 163 (Theorie 165)]; störende, die Autoxydation katalysierende Schwermetallspuren von über 0,01 μg Metall/1 g Ester sind nicht nachweisbar[3].

* Herrn Prof. Dr.-Ing. *G. Gorbach* zum 60. Geburtstag in glückwünschender Verbundenheit gewidmet.

2. *Antioxydantien*

Als Inhibitoren werden eingesetzt p-Benzochinon (Fp. 112° C), p-Benzohydrochinon (analysenrein) und p-Benzochinhydron (analysenrein).

II. Methoden

1. *Messung der Sauerstoffaufnahme*

Die Autoxydationsversuche werden bei künstlichem Licht unter Einsatz der Warburg-Apparatur zur Messung der Sauerstoffaufnahme in üblicher Weise durchgeführt[4].

2. *Polarographische Bestimmung von p-Benzochinon und p-Benzohydrochinon*

Zur Ermittlung der überaus niedrigen Konzentrationen an p-Benzochinon bzw. p-Benzohydrochinon, mit denen hier gearbeitet wird — es handelt sich größenordnungsmäßig um 100 μg Antioxydans in einer Probe —, können Analysenmethoden im herkömmlichen Sinne, z. B. das von *K. Täufel* und *H. D. Gran*[5] dafür ausgearbeitete Verfahren, infolge viel zu geringer Empfindlichkeit und mangelnder Reproduzierbarkeit nicht angewendet werden. Von den in die engere Wahl zu ziehenden Methoden erschien die polarographische Technik als geeignet.

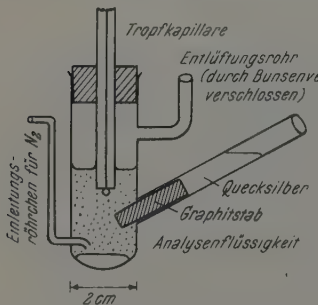


Abb. 1. Elektrolysezelle (nach *J. Exner* und *M. Bohdanecký*[6]; 3/4 natürliche Größe)

Eigene Arbeitsweise

In Anlehnung an die Angaben von *J. Exner* und *M. Bohdanecký*[6] wurde folgendes Verfahren herangezogen. Das Polarographieren im organischen Lösungsmittel nach *W. Hans* und *F. Sturm*[7] wie auch die von *J. Baltes*[8] benutzte Methode zur Bestimmung von Antioxydantien erwiesen sich für die speziellen Ansprüche der vorliegenden Zielsetzung als nicht geeignet.

Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus gleichen Anteilen an polarographisch reinem Methanol und Benzol. Trägerelektrolyt ist analysenreines Ammoniumacetat in 0,1-m Lösung. Es entfaltet unter den obwaltenden Bedingungen gleichzeitig Pufferwirkung. Dies ist wertvoll, weil das Halbstufenpotential organischer Depolarisatoren stark p_H-gebunden ist[9], also für ausreichende Pufferung gesorgt werden muß. Als Maximadämpfer wirkt, wie sich bei den Versuchen ergeben hat,

Äthyllinolat, so daß andere Zusatzstoffe zur Elektrolytlösung nicht herangezogen werden mußten.

Die Messungen werden mit einem Mikropolarographen nach *Heyrovský* durchgeführt, ausgerüstet mit Spiegelgalvanometer und photographischer Registrierung. Für das Polarographieren mit Graphitelektrode wird ein Gefäß konstruiert, das in Abb. 1 wiedergegeben ist. An ein reagensglasähnliches Gefäß ist ein Glasröhrchen mit schrägem Ansatz angebracht, das einen Graphitstab von 0,5 cm Durchmesser trägt. Der elektrische Kontakt nach außen wird durch Quecksilber hergestellt. Der Graphitstab ragt etwa 0,7 cm ins Gefäß hinein und ist mit Epoxydharz festgekittet. Dieses ist unseres Wissens das einzig mögliche Klebemittel, das keinen störenden Einfluß auf das polarographische Arbeiten hat. Die Analysengefäße haben nur begrenzte Lebensdauer. In polaren organischen Lösungsmitteln quillt der Klebstoff und sprengt das Glas; durch sofortige Entleerung nach Aufnahme des Polarogrammes kann die Quellung auf ein Mindestmaß eingeschränkt werden.

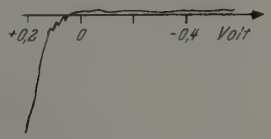


Abb. 2. Polarogramm von frischem, nicht autoxydiertem Äthyllinolat
Methanol-Benzol-Gemisch (1 : 1). 0,1-m Ammoniumacetat. 0,340 ml frisches Äthyllinolat (etwa 5 Stunden alt), zu 10 ml Gesamtlösung gelöst. Von + 0,2 V an aufgenommen

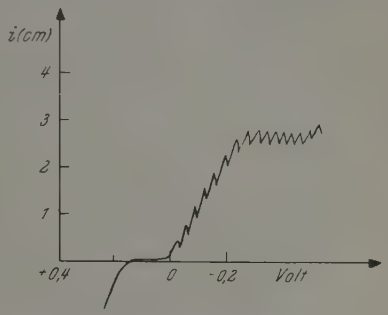


Abb. 3. Polarogramm von anoxydiertem Äthyllinolat
Methanol-Benzol-Gemisch (1 : 1). 0,1-m Ammoniumacetat. 10 ml Analysenlösung, enthaltend 0,340 ml Äthyllinolat, das 105 Stunden der Autoxydation im Warburg-Apparat überlassen war. Von + 0,2 V an aufgenommen

Daten für die Aufnahmetechnik

Höhe des Quecksilbervorratsbehälters (h)	40,3 cm
Tropfzeit der Kapillare (t) bei $\pm$ 0 V	2,3 sek
Fließgeschwindigkeit des Quecksilbers (m)	5,26 mg/sek
Kapillarkonstante ($K = m^{2/3} \cdot t^{1/6}$, wobei m in g/sek gemessen wird)	0,03475
Empfindlichkeit des Galvanometers*	0,02 μA/mm

Vorbereitung der Analysenlösung. Die zu untersuchende Substanz wird in der „Grundlösung" gelöst. Diese Grundlösung, das heißt die

* Gemeint ist die Empfindlichkeit, mit der gearbeitet wird; sie beträgt $^1/_5$ der originalen Galvanometerempfindlichkeit.

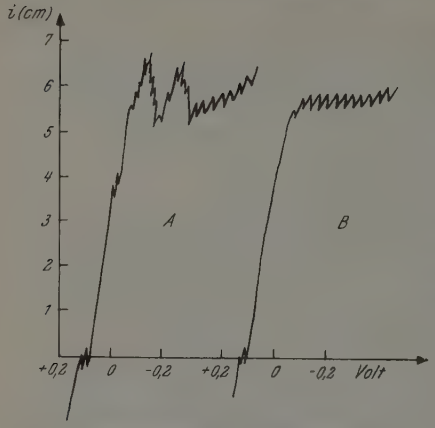


Abb. 4. Chinonpolarogramm – maximadämpfende Wirkung von Äthyllinolat
Benzol-Methanol-Gemisch (1 : 1). 0,1-m Ammoniumacetat. *A* Stromstärkestufe von 10^{-4}-m Chinon. *B* Dieselbe Kombination unter Zusatz von frischem Äthyllinolat (0,340 ml in 10 ml Gesamtlösung)

Elektrolysenlösung ohne den Depolarisator, besteht, wie schon erwähnt, aus Benzol und Methanol im Verhältnis 1 : 1 und enthält Ammoniumacetat in 0,1-m Konzentration.

Testsubstanzen, z. B. reines Chinon bzw. Hydrochinon, werden zunächst in Lösungen von 10^{-3}-m Konzentration hergestellt. 1 ml dieser Lösung wird mit 300 mg frischem Äthyllinolat versetzt und auf 10 ml aufgefüllt. Man erhält auf diese Weise 10^{-4}-m Antioxydanslösungen, deren Milieubedingungen denen der autoxydierten Ansätze entsprechen.

Die im Warburg-Kölbchen verschieden lang autoxydierten Proben werden in wenig Grundlösung gelöst, unter mehrmaligem Nachspülen in ein 10-ml-Meßkölbchen übergeführt und mit Grundlösung bis zur Marke aufgefüllt. Davon wird das Polarogramm in üblicher Weise nach Verdrängung des Sauerstoffes durch Stickstoff und unter Einhaltung der gebotenen Vorsichtsmaßregeln aufgenommen. Es wird von + 0,2 V bis —0,7 V polarographiert. Jede Aufnahme wird wiederholt, um zufällig auftretende Störungen erkennen und ausschließen zu können.

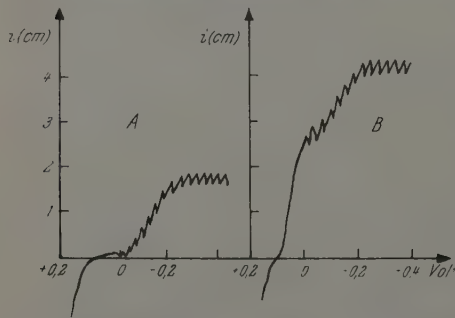


Abb. 5. Testpolarogramme zur Prüfung der Trennbarkeit der Chinon- von der Hydroperoxydstufe des anoxydierten Äthyllinolates
Benzol-Methanol-Gemisch (1 : 1). 0,1-m Ammoniumacetat. *A* 0,340 ml Äthyllinolat nach 81stündiger Autoxydation mit dieser Lösung auf ein Gesamtvolumen von 10 ml aufgefüllt. *B* Dieselbe Lösung nach Zusatz eines Tropfens einer 10^{-2}-m Chinonlösung (in Methanol-Benzol)

Um eine Garantie dafür zu haben, daß Änderungen der Stufenhöhe auch tatsächlich auf einer Quantitätsänderung des Depolarisators beruhen — nicht aber auf Veränderungen der Analysenbedingungen (Schwankungen der Raumtemperatur usw.) —, wird vor jeder polarographischen

Analyse eine Testung der Stufenhöhe an einer 10^{-4}-m Hydrochinonlösung durchgeführt. Zeigen sich dabei erhebliche Abweichungen von den früher gefundenen Werten, dann wird ein Korrekturfaktor errechnet, mit dem die gefundenen Werte der zeitlich nachfolgenden Proben berichtigt werden. Diese Korrektur brauchte jedoch nie angewendet zu werden, da die Schwankungen der Stufenhöhen der Testsubstanzen stets innerhalb der zu erwartenden Fehlerbreite von $\pm$ 3% lagen.

Orientierende Testversuche. Das polarographische Verhalten der Reaktionspartner wurde in Voruntersuchungen geprüft; Abb. 2 vermittelt eine Vorstellung hinsichtlich des reinen Äthyllinolates; Abb. 3 gibt die Kurve für ein anoxydiertes Äthyllinolat wieder. In Abb. 4 prägt sich die maximadämpfende Wirkung des Äthyllinolates aus. Die Trennmöglichkeit der Chinon- von der Hydroperoxydstufe wird in Abb. 5 dargelegt.

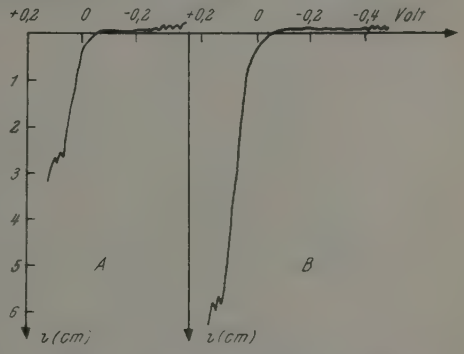


Abb. 6. Testpolarogramm von Hydrochinon zur Prüfung der Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Konzentration. Methanol-Benzol-Gemisch (1 : 1). 0,1-m Ammoniumacetat. In 10 ml Analysenlösung sind 0,340 ml frisches Äthyllinolat enthalten. Die Konzentrationen an Hydrochinon sind *A* 0,5 · 10^{-4}-m und *B* 1 · 10^{-4}-m

Schließlich sei in Abb. 6 ein Testpolarogramm für Äthyllinolat in Gegenwart von Hydrochinon angeführt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß Chinon, Hydrochinon und Chinhydron bei + 0,04 V polarographisch ohne Störung durch das Äthyllinolat und seine Autoxydation registriert werden. Die Stufen sind deutlich und quantitativ gut auswertbar (Abb. 6); die Reproduzierbarkeit ist recht befriedigend: die Abweichungen liegen bei $\pm$ 3% um den Mittelwert.

III. Ergebnisse

1. Sauerstoffaufnahme und antioxydative Wirkung

Über die Sauerstoffaufnahme des Systems Äthyllinolat Inhibitor bei 30° unterrichtet Abb. 7.

Die stabilisierende Wirkung der drei Verbindungen tritt erwartungsgemäß deutlich in Erscheinung[10]; Chinhydron entfaltet einen nachhaltigeren Effekt als Hydrochinon.

Mit steigender Konzentration an Antioxydans nimmt — auf die Wiedergabe der Versuchsergebnisse sei verzichtet — die Inhibitorstärke

zu, aber in geringerem Maße, so daß bei allmählicher Steigerung des Hemmstoffes ein Punkt erreicht wird, von dem an sich der antioxydative Effekt nicht mehr erhöht. Dies steht im Einklang mit den Angaben von *W. Heimann* und *H. von Pezold*[11]; sie haben festgestellt, daß die mit zunehmender Inhibitorkonzentration ansteigende antioxydative Wirkung nach Durchschreiten eines Maximums schließlich sogar ins Gegenteil („Wirkungsinversion") umschlägt.

Ergänzend sei bemerkt, daß Chinon die Autoxydation von Äthyllinolat verzögert, ohne die Induktionsperiode in markanter Weise zu verlängern. Diese Verbindung verhindert also nicht die Kettenreaktion, sondern bremst sie nur.

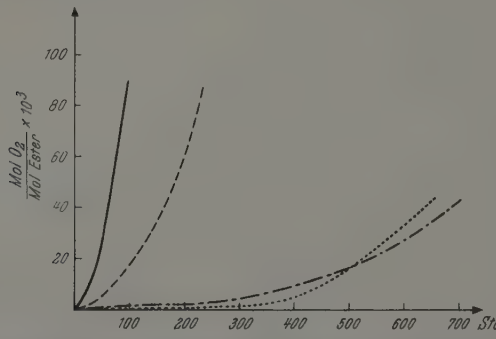


Abb. 7. Sauerstoffaufnahme von Äthyllinolat in Gegenwart von p-Benzochinon, p-Benzochinhydron und p-Benzohydrochinon in $3{,}25 \cdot 10^{-3}$- bzw. $1{,}63 \cdot 10^{-3}$-m Konzentration (Warburg-Apparatur; 30° C)
Erläuterungen: ——— reines Äthyllinolat, — — — — Zusatz von p-Benzochinon ($3{,}25 \cdot 10^{-3}$-m), — — — — Zusatz von p-Benzochinhydron ($1{,}63 \cdot 10^{-3}$-m), ... Zusatz von p-Benzohydrochinon ($3{,}25 \cdot 10^{-3}$-m)

Hydrochinon unterdrückt für einige Zeit die Kettenreaktion; es bildet sich eine je nach seiner Konzentration mehr oder weniger lange Induktionsperiode aus; anschließend steigt dann die Sauerstoffaufnahme relativ rasch an.

Bei Chinhydron sind beide Typen des Verhaltens vereinigt. Auf eine verlängerte Induktionsperiode, die allerdings etwas kürzer ist als die bei der gleichen Menge Hydrochinon, folgt eine wie bei Chinon verzögerte Sauerstoffaufnahme; im Endeffekt wirkt deshalb Chinhydron stärker antioxydativ als Hydrochinon.

In der angelsächsischen Literatur werden Substanzen, die z. B. radikalisch verlaufende Kettenreaktionen, wie Polymerisations- und Autoxydationsprozesse, verzögern, ohne eine Induktionsperiode erkennen zu lassen, als „*Retarder*" bezeichnet. „*Inhibitoren*" im engeren Sinne dagegen sind solche Stoffe, die eine deutliche Induktionsperiode hervor-

rufen, das heißt über eine gewisse Periode hin die Reaktion weitgehend ausschalten. Nach dieser Terminologie sind Chinon als „*Retarder*", Hydrochinon als „*Inhibitor*" und Chinhydron als Stoff beider Wirkungen zu bezeichnen.

Die Stärke eines Inhibitors wird im allgemeinen an der zeitlichen Länge der obwaltenden Induktionsperiode gemessen. Als Maß für die Kapazität eines Retarders dient der Neigungswinkel der Geschwindigkeitskurve der retardierten Reaktion. Bei der skizzierten unterschiedlichen

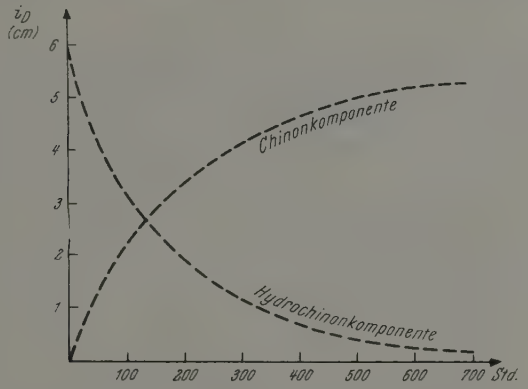


Abb. 8. Das polarographische Verhalten von p-Benzohydrochinon ($3{,}25 \cdot 10^{-3}$-m) während der Autoxydation von Äthyllinolat

Wirkungsweise nimmt es nicht wunder, daß sich die antioxydative Potenz von Chinon, Chinhydron und Hydrochinon in Zahlen eigentlich nicht ausdrücken läßt.

2. Das antioxydative Verhalten der Inhibitoren auf Grund der polarographischen Messung

Die nach Abb. 7 bei der Sauerstoffaufnahme eingesetzten Konzentrationen der Inhibitoren, die etwas willkürlich anmuten, sind ausgewählt worden, um die parallel erfolgenden polarographischen Messungen der Proben zu erleichtern, das heißt, um sich bei der angewendeten Galvanometerempfindlichkeit im Bereich gut auswertbarer Polarogramme zu bewegen; für Chinhydron ist, wie ohne weiteres verständlich, zu Vergleichszwecken mit Chinon bzw. Hydrochinon die halbe Konzentration eingesetzt.

Von jedem Antioxydans werden parallel nebeneinander jeweils zehn Ansätze in der Warburg-Apparatur über gewisse Zeiten hin — bis zu

680 Stunden — der Autoxydation überlassen und dann polarographisch in beschriebener Weise ausgemessen; Tabelle 1 sowie Abb. 8 führen je ein Beispiel für eine solche Versuchsreihe an. Hierzu sei bemerkt, daß sowohl Tabelle 1 wie Abb. 8 gesetzmäßiges Verhalten von Chinon bzw. Hydrochinon erkennen lassen. Im Falle des Chinons ist gemäß Tabelle 1 nach 192 Stunden praktisch nur der reduzierbare Anteil, das heißt Chinon, vorhanden. Analoges trifft nach Abb. 8 für Hydrochinon zu; nach rund 700 Stunden ist ebenfalls im wesentlichen nur die Chinonstufe polarographisch nachweisbar.

Tabelle 1. Polarographische Bestimmung von Chinon ($3{,}25 \cdot 10^{-3}$-m) während der Autoxydation von Äthyllinolat

Zeit Stunden	Diffusionsstrom (in cm)*			Halbstufenpotential $E_{1/2}$ Volt
	reduzierbarer Anteil	oxydierbarer Anteil	Gesamtstufenhöhe	
0	5,8	0	5,8	+ 0,04
12	3,0	2,6	5,6	+ 0,03
22	2,9	2,7	5,6	+ 0,025
36	3,0	2,5	5,5	+ 0,01
60	3,8	1,6	5,4	± 0,00
81	4,3	1,0	5,3	— 0,005
105	4,5	0,7	5,2	— 0,01
132	4,8	0,4	5,2	— 0,01
152	4,9	0,2	5,1	— 0,015
192	5,0	0,1	5,1	— 0,02

* 1 cm = 0,2 μA.

Die mitgeteilten analytischen Ergebnisse waren Veranlassung, die entwickelte Versuchstechnik in systematischer Weise auf das autoxydierende System Äthyllinolat/Hydrochinon bzw. Chinon anzuwenden; über die erzielten Ergebnisse sowie über deren Deutung hinsichtlich des Reaktionschemismus wird an anderer Stelle berichtet*.

Zusammenfassung

Nach den an Hand der Warburg-Technik durchgeführten Autoxydationsversuchen erweisen sich im Einklang mit früheren eigenen Untersuchungen p-Benzochinon, p-Benzohydrochinon sowie p-Benzochinhydron als Antioxydantien unterschiedlicher Wirkungsstärke und verschiedenartiger Wirkart.

Chinon, das schwächste Antioxydans, betätigt sich als „*Retarder*", Hydrochinon mit seiner markanten Verlängerung der Induktionsperiode

* Fette, Seifen, Anstrichmittel **62** (1960), im Druck.

stellt einen echten „*Inhibitor*" dar. Chinhydron sind beide Wirkungen als „*Retarder*" und „*Inhibitor*" zuzuordnen.

Durch eingehende systematische Untersuchungen wird gezeigt, daß die Veränderungen von Chinon, Chinhydron und Hydrochinon während der Autoxydation von Äthyllinolat ohne Störung durch gebildete Hydroperoxyde im lipiden System als „reduzierbarer" bzw. „oxydierbarer" Anteil auf polarographischem Wege mit gut reproduzierbaren Ergebnissen und sehr befriedigender Empfindlichkeit bestimmbar sind.

Summary

According to the autoxidation experiments carried out by means of the Warburg technique, *p*-benzoquinone, *p*-benzohydroquinone, and also *p*-benzoquinhydrone, in agreement with previous trials by the present writers, exhibit antioxidant actions of different degrees and kinds of action.

Quinone, the weakest antioxidant, acts as "*retarder*". Hydroquinone, with its distinct lengthening of the induction period is a real "*inhibitor*". Quinhydrone can function either as "*retarder*" or "*inhibitor*".

Extensive systematic trials showed that the changes in quinone, quinhydrone and hydroquinone during the autoxidation of ethyl linolate can be determined polarographically in excellent reproducible fashion and with good sensitivity with no interference from the resulting hydroperoxides in the lipid system as "reducible" or "oxidizable" portion.

Résumé

Les essais d'auto-oxydation effectués d'après la technique de Warburg se montrent en accord avec certaines expériences antérieures réalisées avec la *p*-benzoquinone, la *p*-benzohydroquinone ainsi qu'avec la *p*-benzoquinhydrone comme anti-oxydants agissant avec des actions plus ou moins fortes et suivant des processus différents.

La quinone, l'anti-oxydant le plus faible, se comporte comme «*retardateur*», l'hydroquinone, qui prolonge de manière très accentuée la période d'induction, se présente comme un véritable «*inhibiteur*». La quinhydrone se comporte à la fois comme «*retardateur*» et comme «*inhibiteur*».

On montre par des recherches systématiques et approfondies que l'on peut doser les variétés de quinone, de quinhydrone et d'hydroquinone pendant l'auto-oxydation du linoléate d'éthyle, comme éléments «réducteurs» ou «oxydants», par polarographie, avec de bons résultats reproductibles et une bonne sensibilité, sans interférence avec les hydroperoxydes formés dans le système lipide.

Literatur

[1] *Cl. Franzke* und *G. Ittrich*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **58**, 834 (1956).

[2] *J. W. McCutcheon*, Organic Syntheses **22**, 75 (1942).

[3] *K. Täufel* und *K. Romminger*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **58**, 104 (1956).

[4] *M. Dixon*, Manometric Methods, Cambridge. New York: Univ. Press. 1951; *J. Jany*, Angew. Chem. **44**, 348 (1931).

[5] *K. Täufel* und *H. D. Gran*, Fette und Seifen **51**, 177 (1944).

[6] *J. Exner* und *M. Bohdanecký*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **20**, 1246 (1955).
[7] *W. Hans* und *F. Sturm*, Angew. Chem. **65**, 393 (1953).
[8] *J. Baltes*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **56**, 484 (1954).
[9] *J. Heyrovský* und *D. Ilkovič*, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **7**, 198 (1935).
[10] *K. Täufel* und *E. Arens*, Fette und Seifen **51**, 307 (1944).
[11] *W. Heimann* und *H. von Pezold*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **59**, 330 (1957); Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **108**, 317 (1958); **111**, 1 (1959); **112**, 463 (1960).

Aus dem Deutschen Institut für Fettforschung, Münster (Westf.)

Die Papierchromatographie auf dem Fettgebiet*
Die Reduktion von Carbonylverbindungen auf dem Papier**

Von

H. P. Kaufmann und **H. J. Hennig**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Dezember 1960)

Neben dem für die Zwecke der Praxis heute noch unentbehrlichen Kennzahlensystem gewinnt die „systematische Fettanalyse", das heißt die Bestimmung der einzelnen Komponenten eines Fettes nach Art und Menge, ständig an Bedeutung. Auf beiden Gebieten lassen sich Mikromethoden mit Vorteil anwenden. *G. Gorbach* hat viele Kennzahlbestimmungen mit Erfolg mit den Hilfsmitteln der Mikroanalyse durchgeführt[1]. Zwar kann man durch die Kombination von Kennzahlen die Bestandteile von Gemischen ermitteln, wie es z. B. bei der Enometrie der ungesättigten Fettsäuren der Fall ist[2], aber physikalische und physikalisch-chemische Methoden kommen vielfach schneller zum Ziel. Sie lassen sich überdies meist mit geringeren Mengen durchführen. Neben der Spektrographie ist es die Chromatographie, die hier zu großen Erfolgen geführt hat. Als Säulen-, Papier-, Dünnschicht- oder Gaschromatographie angewandt, stellt sie heute die moderne Mikroanalyse der Lipoide vor. So kann man z. B. mit Hilfe der pc-Analyse — dies ist die Abkürzung für „papierchromatographische Analyse" — die Zusammensetzung der Fettsäuren *einer* Sojabohne, *einer* Erdnuß usw. qualitativ und quantitativ bestimmen, da maximal nur 50 μg des betreffenden Öles benötigt werden. Soweit es sich um Fettstoffe handelt, die verflüchtigt werden können und die sich an der Oberfläche von Adsorbentien in der Wärme nicht verändern, erfüllt die Gaschromatographie den gleichen Zweck. Die Dünnschichtchromatographie befindet sich auf dem Lipoidgebiet in aussichtsreicher Entwicklung[3].

* Studien auf dem Fettgebiet. 254. Mitteilung.

** Herrn Prof. Dr. Ing. *G. Gorbach* zum 60. Geburtstag freundschaftlich gewidmet.

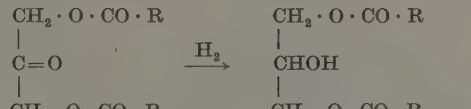
Bei der systematischen Bearbeitung der pc-Analyse auf dem Fettgebiet[4] gelang es, viele bisher präparativ durchgeführte Reaktionen auf das Papier zu übertragen, sei es zur Vorbereitung der Trennung, so z. B. durch Verseifung von Fetten auf dem Papier zum Zweck der Analyse der Fettsäuren, sei es zur Identifizierung oder zur quantitativen Bestimmung der getrennten Komponenten. So kann man Fettsäuren auf dem Papier in Schwermetallseifen überführen und deren Metalle nach den Methoden der klassischen Mikroanalyse quantitativ bestimmen. Als Beispiel seien die aus wasserunlöslichen Fettsäuren mit Kupferacetat oder Bleiacetat gebildeten Metallseifen genannt, deren Metalle als Kupferhexacyanoferrat(II) (oder -rubeanat) bzw. als Bleisulfid photometrisch bestimmt werden können. Werden radioaktive Isotope benützt, läßt sich die „Radiometrie" in den Dienst der pc-Analyse stellen (radiometrische Jodzahl oder Säurezahl). Besonders die ungesättigten Fettsäuren und ihre Glyceride erlauben zahlreiche Reaktionen auf dem Papier: Oxydation und Spaltung, Hydrierung, Halogenierung, Addition von Quecksilberacetat, Diensynthesen usw.

Die *katalytische Hydrierung* ungesättigter Fettsäuren mit Hilfe von Palladium nach *Kaufmann* und *Chowdhury*[5] ist ein besonders wichtiges Beispiel vorgenannter Reaktionen. Hierzu wird ein kreisrunder Fleck von feinst verteiltem Palladium auf der Startlinie des Chromatogramms erzeugt, auf den man die zu untersuchende Substanz aufbringt. Schon bei Zimmertemperatur erfolgt in einem mit Wasserstoff gefüllten Exsikkator in kurzer Zeit eine quantitative Hydrierung der ungesättigten Fettsäuren und auch anderer organischer Verbindungen. Sie ist besonders wichtig zur Erkennung und zur quantitativen Analyse von Fettsäuren unterschiedlichen Sättigungsgrades, die praktisch gleiche R_f-Werte zeigen, also von sogenannten „kritischen Paaren" oder „kritischen Partnern" („Hydrierdifferenzmethode"[6]).

Zum besseren Verständnis der Arbeiten des einen von uns über die Papierchromatographie auf dem Fettgebiet sind einige Hinweise auf die von uns benützte Nomenklatur notwendig. Die vorgenannten Paare oder (bei mehr als zwei Komponenten) Partner gleichen R_f-Wertes werden „kritische Paare bzw. Partner" genannt. Die bei der Papierchromatographie der Fettstoffe notwendige Hydrophobierung des Papiers („Umkehrphasensystem") wird entweder mit einem Mittel durchgeführt, das bei der Auswertung des Chromatogramms nicht entfernt werden kann („permanente Hydrophobierung"), oder sich leicht beseitigen läßt, wie z. B. Undecan („temporäre Hydrophobierung"). In manchen Fällen ist es erforderlich, daß nur ein Teil des Papierstreifens behandelt wird („partielle Hydrophobierung"). Die sehr wichtige Menge des Hydrophobierungsmittels wird in Gramm pro Gramm Papier angegeben („Imprägnierungsgrad"). Das Wort „papierchromatographisch" wird, wie erwähnt, durch „pc" abgekürzt, so bezeichnet man z. B. die verschiedenen physikalischen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Flecke des Papyrogramms als pc-Photometrie bzw. pc-photometrisch, pc-Spektrographie,

pc-Polarographie, pc-Radiometrie usw. Die Chromatographie bei tiefen Temperaturen wird „Tieftemperatur-Chromatographie" genannt.

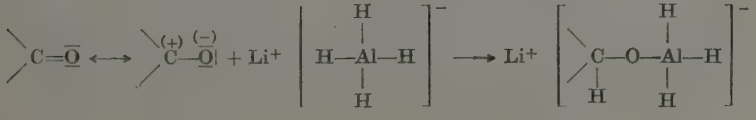
Die beschriebene katalytische Hydrierung mit Hilfe eines Palladiumkatalysators eignet sich für die C-C-Doppelbindungen; Carbonylgruppen dagegen bleiben unverändert. Nun ist es häufig notwendig, auch Aldehyde, Ketone, Aldehyd- oder Ketosäuren spezifisch zu reduzieren. Diese Notwendigkeit begegnete uns, als wir bei der Synthese gemischter Glyceride als Ausgangsstoffe 1,3-Diglyceride über die Ester des 1,3-Dihydroxyacetons herstellten und den Verlauf der Reaktion sowie die Reinheit der Endprodukte papierchromatographisch untersuchen wollten:



Hier war die Anwendung *komplexer Hydride* erfolgreich. Es ist bekannt, daß $LiAlH_4$, $LiBH_4$, $NaBH_4$ u. a. Carbonylverbindungen reduzieren[7].

Aus dem umfangreichen Schrifttum der präparativen Hydrierung auf diese Weise seien nur einige Beispiele genannt. *Schlenk* und *Lamp*[8] reduzierten 1,3-Dichloraceton mit Lithiumaluminiumhydrid zum 1,3-Dichlorhydrin (Ausbeute: 70 bis 80% d. Th.). Lithiumaluminiumhydrid[9] gilt als besonders starkes Reduktionsmittel und reduziert neben Aldehyden und Ketonen unter anderem auch Carbonsäuren und deren Ester zu Alkoholen[10]. Lithiumborhydrid[11] besitzt dagegen eine schwächere Hydrierwirkung und eignet sich zur selektiven Reduktion, wenn zwei Gruppen unterschiedlicher Reaktionsfähigkeit vorliegen. Es reduziert Aldehyde und Ketone bei Zimmertemperatur oder schon bei 0° C, während Ester bedeutend langsamer reagieren, und die Lösungen mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt werden müssen. Crotonaldehyd wurde mit $LiBH_4$ bei Zimmertemperatur mit einer Ausbeute von 70% d. Th. zum Crotylalkohol reduziert[12]. Natriumborhydrid[13] wirkt noch milder, denn mit ihm können nur noch Aldehyde, Ketone und Säurechloride reduziert werden. *Reid* und *Siegel*[14] reduzierten z. B. mit $NaBH_4$ Brenztraubensäure bei 0° C innerhalb $2^1/_2$ Stunden zu Milchsäure (Ausbeute: 61% d. Th.). Kohlenstoff-Doppel- und -Dreifachbindungen werden von den Hydriden im allgemeinen weitgehend geschont. Selbst das stärkste Reduktionsmittel dieser Gruppe, das Lithiumaluminiumhydrid, reagiert mit Doppelbindungen erst bei Temperaturen oberhalb 100° C[15], es sei denn, diese sind polarisiert, was z. B. der Fall ist, wenn sie in Konjugation zur Carbonylgruppe stehen[16].

Der Reduktionsvorgang wird für $LiAlH_4$ folgendermaßen theoretisch gedeutet[17]:



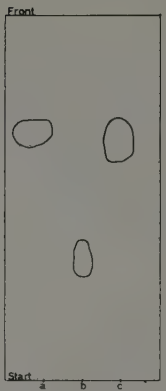


Abb. 1. Hydrierung von Dilauroyl-1,3-dihydroxyaceton mit $LiBH_4$ auf dem Papier

Es wurden aufgetropft: a) Dilauroyl-1,3-dihydroxyaceton 50 μg [auf dem Startfleck + $LiBH_4$ in absol. Tetrahydrofuran (gesättigte Lösung); Reaktionszeit: $1^1/_2$ Stunden (Startfleck alle 15 Minuten angefeuchtet)]. b) Dilauroyl-1,3-dihydroxyaceton 50 μg. c) 1,3-Dilaurin 50 μg.

Papier: S & S 2043b Mgl; Arbeitsweise: aufsteigend; Stationäre Phase: Undecan; Imprägnierungsgrad: ~ 0,1; Fließmittel: Eisessig—Acetonitril—Undecan 75 : 25 : 3; Entwicklungszeit: 14 Stunden; Temperatur: 21° C; Anfärbung: Besprühen mit 1. alkalischer methanolischer Hydroxylaminlösung, 2. saurer methanolischer Eisen(III)-chloridlösung.

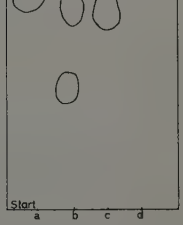
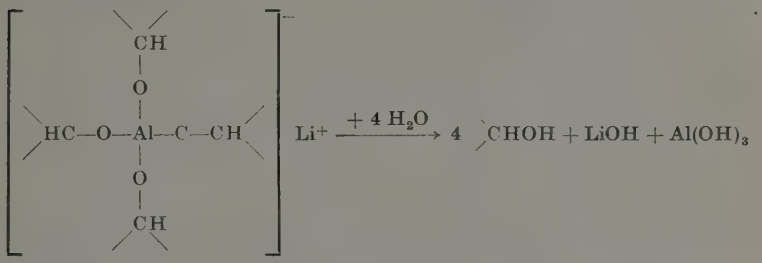


Abb. 2. Hydrierung von Dicaprinoyl- und Dilauroyl-1,3-dihydroxyaceton mit $LiBH_4$ auf dem Papier

Es wurden aufgetropft: a) Dilauroyl-1,3-dihydroxyaceton 50 μg [auf dem Startfleck + $LiBH_4$ in absol. Tetrahydrofuran (gesättigte Lösung); Reaktionszeit: 1 Stunde (Startfleck alle 10 Minuten angefeuchtet)]. b) Dicaprinoyl-1,3-dihydroxyaceton, Dilauroyl-1,3-dihydroxyaceton je 30 μg (Vergleich). c) 1,3-Dicaprin 50 μg, 1,3-Dilaurin 50 μg (Vergleich). d) Dicaprinoyl-1,3-dihydroxyaceton 50 μg [behandelt, wie unter a) angegeben].

Papier: S & S 2043b Mgl; Arbeitsweise: aufsteigend; Stationäre Phase: Undecan; Imprägnierungsgrad: ~ 0,1; Fließmittel: Eisessig—Acetonitril—Undecan 75 : 25 : 3; Entwicklungszeit: 8 Stunden; Temperatur: 21° C; Anfärbung: Fettrot 7 B (Ciba).

1 Mol Lithiumaluminiumhydrid kann auf diese Weise 4 Mol einer Carbonylverbindung addieren. Der Komplex wird durch Wasser oder verd. Salzsäure gespalten:



Für Lithiumborhydrid und Natriumborhydrid dürften analoge Formulierungen gelten.

Lithiumborhydrid ist wie Lithiumaluminiumhydrid sehr empfindlich gegen Wasser (schon die Luftfeuchtigkeit wirkt zersetzend) und Lösungsmittel, die OH-Gruppen enthalten. Es kann nur in absol. Äther oder absol. Tetrahydrofuran angewandt werden. Im Gegensatz hierzu ist Natriumborhydrid gegen Wasser weniger empfindlich und kann in alkoholischer oder sogar wäßriger Lösung Verwendung finden.

Bei der Übertragung der *Hydrierung von Carbonylverbindungen durch Lithiumborhydrid oder Natriumborhydrid auf Papier* — Lithiumaluminiumhydrid besitzt für unsere Zwecke nicht die gewünschte Selektivität — arbeiten wir wie folgt:

Vorausgeschickt sei, daß wir die Reaktion mit Lithiumborhydrid in einem mit Calciumchlorid beschickten, verschlossenen Glasbehälter vornehmen, und daß wir getrocknetes Chromatographierpapier und wasserfreie Lösungsmittel benützen.

Auf den Startpunkt eines trockenen Papierstreifens (Schleicher & Schüll 2043b Mgl oder 2040b M) wird von beiden Seiten eine gesättigte Lösung von $LiBH_4$ in absol. Äther, besser in absol. Tetrahydrofuran, oder eine verd. Lösung von $NaBH_4$ in Tetrahydrofuran, absol. Äthanol oder Methanol unter Verdunstenlassen des Lösungsmittels mehrmals aufgetropft. Darauf bringt man die in absol. Benzol, absol. Tetrahydrofuran oder ähnlichem gelöste Carbonylverbindung. Der Papierstreifen wird bis zu 2 Stunden bei Zimmertemperatur zwischen zwei Glasplatten aufbewahrt und der Startfleck während dieser Zeit wiederholt vorsichtig mit der Lösung des Hydrides oder nur mit dem entsprechenden Lösungsmittel befeuchtet, wobei dessen Ausbreitung und damit ein Auslaufen der zu hydrierenden Substanz sorgfältig zu vermeiden ist. (Es ist wichtig, den Startfleck immer „feucht" zu halten. Die Reaktionsdauer ist davon nicht unwesentlich abhängig.)

Nach beendeter Reaktion wird das Papier kurze Zeit mit Wasser gewaschen, wobei nicht nur überschüssiges Hydrid zerstört und aus-

Abb. 3. Hydrierung von Dielaidoyl-1,3-dihydroxyaceton mit $NaBH_4$ auf dem Papier

Es wurden aufgetropft: a) 1,3-Dielaidin 50 μg. b) Dielaidoyl-1,3-dihydroxyaceton 50 μg [auf dem Startfleck + $NaBH_4$ in absol. Äthanol (verd. Lösung); Reaktionszeit: 1 Stunde (Startfleck alle 10 Minuten angefeuchtet)]. c) Dielaidoyl-1,3-dihydroxyaceton 50 μg.

Papier: S & S 2043b Mgl; Arbeitsweise: aufsteigend; Stationäre Phase: Undecan; Imprägnierungsgrad: ~ 0,1; Fließmittel: Eisessig–Acetonitril–Undecan 75 : 25 : 3; Entwicklungszeit: 14 Stunden; Temperatur: 21° C; Anfärbung: Joddampf.

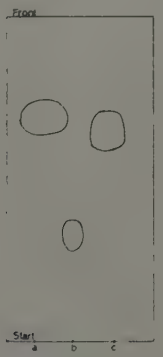


Abb. 4. Hydrierung von Laurinaldehyd mit $NaBH_4$ auf dem Papier

Es wurden aufgetropft: a) Laurinaldehyd 50 μg [auf dem Startfleck + $NaBH_4$ in Tetrahydrofuran (gesättigte Lösung); Reaktionszeit: $1^1/_2$ Stunden (Startfleck alle 10 Minuten angefeuchtet)]. b) Laurinaldehyd 50 μg. c) Laurylalkohol 60 μg.

Papier: S & S 2040b M; Arbeitsweise: aufsteigend; Stationäre Phase: Undecan; Imprägnierungsgrad: ~ 0,15; Fließmittel: Eisessig–Wasser 85 : 15 (bei 21° C mit Undecan gesättigt); Entwicklungszeit: 6 Stunden; Temperatur: 21° C; Anfärbung: 0,1%ige, wäßrige Rhodamin B-Lösung.

gewaschen, sondern auch der durch Addition des Hydrides an die polarisierte Form der Carbonylverbindung entstandene Komplex zersetzt wird. Bei Substanzen, bei denen die Gefahr besteht, daß sie ausgewaschen werden, kann man auch Wasser auf den Startfleck tropfen und einige Zeit einwirken lassen. Wenn das Fließmittel wasserhaltig ist, dann erübrigt sich bei den Aldehyden diese Behandlung mit Wasser. Bei den Ketosäuren zerstört man den Komplex, indem man wenige Tropfen verd. Salzsäure auf den Reaktionsfleck tropft.

Nach dem Trocknen wird das Chromatogramm mit Undecan nur partiell imprägniert[18], so daß das Hydrophobierungsmittel nicht mit den Startflecken in Berührung kommt. Nach dem Auftropfen von Vergleichssubstanzen wird im Falle der Dihydroxyacetonester mit Eisessig—Acetonitril —Undecan (75 : 25 : 3), im Falle von Fettaldehyden oder Ketosäuren mit Eisessig—Wasser (85 : 15 oder 80 : 20, bei 21° C mit Undecan gesättigt) entwickelt. Die Ester (Dihydroxyacetonester und 1,3-Diglyceride) werden durch Behandeln des entwickelten und getrockneten, vom Undecan befreiten Chromatogramms mit einer wäßrigen 0,1%igen Rhodamin B-Lösung, mit einem anderen Farbstoff, wie z. B. Fettrot 7 B (Ciba)[19], oder durch Besprühen mit alkalischer Hydroxylaminlösung (Bildung von Hydroxamsäuren) und anschließend mit saurer Eisen(III)-chloridlösung als rotbraune Eisen(III)-hydroxamsäure-Komplexe sichtbar gemacht (s. Abb. 1 und 2*). Fettaldehyde bzw. Fettalkohole werden desgleichen mit Rhodamin B nachgewiesen. Keto- bzw. Hydroxysäuren färbt man mit Kupferacetat—Rubeanwasserstoff an. Bei ungesättigten Verbindungen wird der Nachweis durch Einhängen der Chromatogramme in eine Joddampfatmosphäre geführt.

Daß bei dieser Methode die Doppelbindungen der Fettsäuren nicht angegriffen werden, ist bei der Reduktion der Ester des Dihydroxyacetons mit ungesättigten Fettsäuren wichtig. So wird im Dielaidoyl-1,3-dihydroxyaceton durch $LiBH_4$ oder $NaBH_4$ (s. Abb. 3) nur die Ketogruppe reduziert, die Doppelbindungen bleiben dagegen erhalten. Auch die Estergruppen werden bei der Hydrierung mit $LiBH_4$ auf dem Papier nicht angegriffen, Elaidinsäure und Elaidylalkohol z. B. können papierchromatographisch nicht nachgewiesen werden.

Bei der Hydrierung von Dihydroxyacetonestern mit Lithiumborhydrid in präparativem Maßstab entstehen bei Anwendung des Hydrides im Überschuß oder bei Temperaturerhöhung schon auf Zimmertemperatur nebenbei beträchtliche Mengen der Fettsäure und des Fettalkohols.

Laurinaldehyd wird auf dem Papier mit Natriumborhydrid zum Laurylalkohol reduziert (s. Abb. 4). Aus Undecen-(10)-al-(1) (Undecylenaldehyd) entsteht bei der gleichen Reaktion, diesmal mit Lithiumbor-

* Sämtliche Abbildungen sind nach den Originalen gezeichnet.

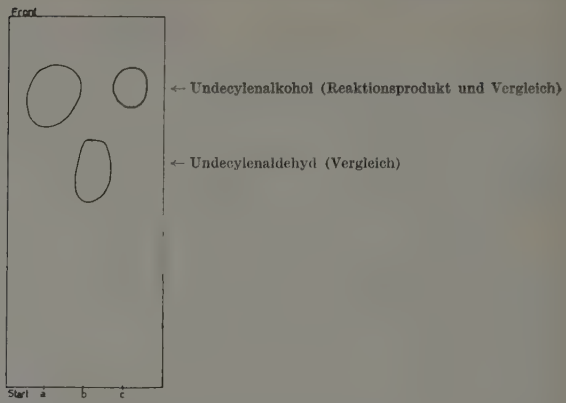


Abb. 5. Hydrierung von Undecylenaldehyd mit $LiBH_4$ auf dem Papier

Es wurden aufgetropft: a) Undecylenaldehyd 60 μg [auf dem Startfleck + $LiBH_4$ in Tetrahydrofuran (gesättigte Lösung); Reaktionszeit: $1^1/_2$ Stunden (Startfleck alle 15 Minuten angefeuchtet)]. b) Undecylenaldehyd 60 μg. c) Undecylenalkohol 30 μg.

Papier: S & S 2043b Mgl; Arbeitsweise: aufsteigend; Stationäre Phase: Undecan; Imprägnierungsgrad: ~ 0,1; Fließmittel: Eisessig Wasser 80 : 20 (mit Undecan bei 21° C gesättigt); Entwicklungszeit: 14 Stunden; Temperatur: 21° C; Anfärbung: Joddampf.

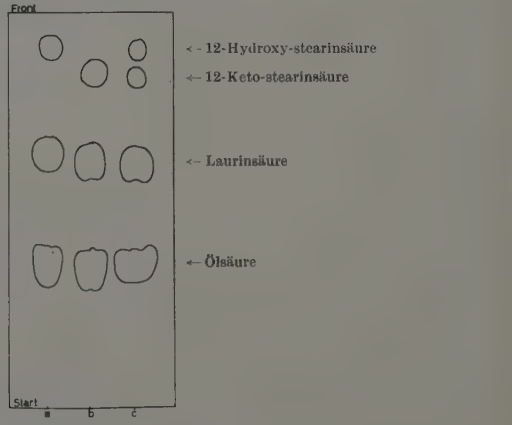


Abb. 6. Hydrierung von 12-Keto-stearinsäure im Gemisch mit Laurinsäure und Ölsäure mit $LiBH_4$ auf dem Papier

Es wurden aufgetropft: a) 12-Hydroxy-stearinsäure, Laurinsäure, Ölsäure je 30 μg. b) 12-Keto-stearinsäure, Laurinsäure, Ölsäure je 30 μg. c) 12-Keto-stearinsäure (Reduktion unvollständig), Laurinsäure, Ölsäure je 30 μg [auf dem Startfleck + $LiBH_4$ in absol. Tetrahydrofuran (gesättigte Lösung); Reaktionszeit: 2 Stunden (Startfleck alle 5 Minuten angefeuchtet)].

Papier: S & S 2040b ausgew.; Arbeitsweise: aufsteigend; Stationäre Phase: Undecan; Imprägnierungsgrad: ~ 0,1; Fließmittel: Eisessig Wasser 80 : 20 (mit Undecan bei 21° C gesättigt; Entwicklungszeit: 5 Stunden; Temperatur: 21° C; Anfärbung: Kupferacetat – Rubeanwasserstoff.

hydrid, Undecen-(10)-ol-(1) (Undecylenalkohol). Die Doppelbindung bleibt auch hier erhalten. Der Nachweis dieser Verbindungen kann, wie schon erwähnt wurde, durch Einwirkung von Joddampf auf das Chromatogramm geführt werden (s. Abb. 5).

Ketosäuren (z. B. 12-Keto-stearinsäure → 12-Hydroxystearinsäure) werden mit Lithiumborhydrid auf dem Papier zu Hydroxysäuren reduziert. Allerdings ist uns hier, wie die Abb. 6 zeigt, die vollständige Hydrierung noch nicht gelungen. Unsere Versuche mit der zuletzt genannten Verbindungsgruppe sind aber noch nicht abgeschlossen*. Immerhin konnte schon festgestellt werden, daß die anderen Fettsäuren, auch die ungesättigten, unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen mit $LiBH_4$ nicht reagieren.

Zusammenfassung

Verfasser beschreiben ein Verfahren zur Reduktion von aliphatischen Carbonylverbindungen auf dem Papier. Aldehyde, Ketone und Ketosäuren werden auf dem Chromatographie-Streifen unter Einwirkung von Lösungen komplexer Hydride ($LiBH_4$, $NaBH_4$) zu den entsprechenden Hydroxyverbindungen reduziert. Nach Inaktivierung des Katalysators und Zerstörung der gebildeten Komplexe werden die Hydroxyverbindungen in der üblichen Art chromatographisch entwickelt. Während die Hydrierung mit Pd/H_2 auf dem Papier besonders für C-C-Doppelbindungen als geeignet erscheint, ist das beschriebene Verfahren selektiv für die Carbonylgruppe.

Summary

A description is given of a procedure for the reduction of aliphatic carbonyl compounds on the paper. Aldehydes, ketones and keto-acids are reduced on the chromatogram strips by means of solutions of complex hydrides ($LiBH_4$, $NaBH_4$). The corresponding hydroxyl compounds result. After inactivation of the catalyst and destruction of the complex that was formed, the hydroxyl compounds are developed chromatographically in the usual manner. Although the hydrogenation with Pd/H_2 on the paper seems suitable especially for C=C double bonds, the method described here is selective for the carbonyl group.

Résumé

Les auteurs décrivent un procédé de réduction sur papier, des composés carbonylés aliphatiques. Les aldéhydes, les cétones et les acides cétoniques sont réduits en composés hydroxylés correspondants, sur la feuille chromatographique, par action de solutions d'hydrures complexes ($LiBH_4$, $NaBH_4$). Après inhibition du catalyseur et destruction des complexes formés, on révèle les composés hydroxylés habituels. Du fait que l'hydrogénation à

* Die pc-Analyse der höheren Ketosäuren und ihre Hydrierung auf dem Papier wird zur Zeit von Frl. *Young Su Ko* bearbeitet.

l'aide de Pd/H_2, sur papier, semble tout à fait convenir, principalement pour les doubles liaisons C=C, le procédé décrit est sélectif pour les groupements carbonyles.

Literatur

[1] Siehe dazu *G. Gorbach* in *H. P. Kaufmann*: Analyse der Fette und Fettprodukte, Band I. Berlin: Springer-Verlag. 1958. S. 390.

[2] *H. P. Kaufmann*, l. c.[1], S. 524, 566.

[3] *A. Seher*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **60**, 1144 (1958); **61**, 345 (1959). *H. K. Mangold*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 879 (1959). *H. K. Mangold* und *D. C. Malins*, J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 383 (1960). *H. P. Kaufmann* und *Z. Makus*, Vortrag anläßlich der DGF-Vortragstagung in Hamburg, 23. bis 28. Oktober 1960, Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 1014 (1960).

[4] *H. P. Kaufmann* und Mitarb., Fette, Seifen, Anstrichmittel **52**, 331, 555 (1950); **53**, 69, 253, 285, 390, 406, 408 (1951); **54**, 7, 10, 73, 156, 348 (1952); **55**, 85 (1953); **56**, 154 (1954); **57**, 231, 473, 666 (1955); **58**, 234, 492, 985 (1956); **59**, 815, 920, 921 (1957); **60**, 165, 537, 645, 803, 1046 (1958); **61**, 523, 631, 750, 768, 782, 1119 (1959); **62**, 1, 153, 160 (1960); Z. physiol. Chem. **317**, 39 (1959). Siehe auch *H. P. Kaufmann*, l. c.[1], Band I, S. 847 bis 913.

[5] *H. P. Kaufmann* und *D. K. Chowdhury*, Chem. Ber. **91**, 2117 (1958).

[6] *H. P. Kaufmann* und *A. A. Karabatur*, Die Nahrung **2**, 61 (1958).

[7] Zusammenfassung siehe: *H. Hörmann*, Angew. Chem. **68**, 601 (1956).

[8] *H. Schlenk* und *B. Lamp*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5493 (1951).

[9] *A. E. Finholt*, *A. C. Bond* jr. und *H. I. Schlesinger*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1199 (1947).

[10] *R. F. Nystrom* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1197, 2548 (1947).

[11] *H. I. Schlesinger* und *H. C. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3429 (1940); *G. Wittig* und *P. Hornberger*, Z. Naturforsch. **6**b, 225 (1951); ref. Chem. Zbl. **1952**, 1963.

[12] *R. F. Nystrom*, *S. W. Chaikin* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3245 (1949).

[13] *S. W. Chaikin* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 122 (1949).

[14] *E. B. Reid* und *J. R. Siegel*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 520; ref. Chem. Zbl. **1955**, 6262.

[15] *K. Ziegler*, Angew. Chem. **64**, 323, 330 (1952); *K. Ziegler*, *H. G. Gellert*, *H. Martin*, *K. Nagel* und *J. Schneider*, Ann. Chem. **589**, 91 (1954).

[16] *F. A. Hochstein* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3484 (1948); *A. Dornow*, *G. Winter* und *W. Vissering*, Chem. Ber. **87**, 629 (1954); *R. W. Freedman* und *E. I. Becker*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2366 (1951).

[17] *L. W. Trevoy* und *W. G. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1675 (1949); *G. W. Kenner* und *M. A. Murray*, J. Chem. Soc. London **1950**, 406; *G. Wittig* und *P. Hornberger*, Ann. Chem. **577**, 11 (1952).

[18] *H. P. Kaufmann* und *H. Schnurbusch*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 523 (1959).

[19] Eine Zusammenfassung von brauchbaren Anfärbungsmethoden in der Papierchromatographie auf dem Fettgebiet siehe: *H. P. Kaufmann* und *Z. Makus*, Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 631 (1959); **62**, 153 (1960).

Aus dem Institut für Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Ein Beitrag zu den Benennungsproblemen in der Mikrochemie*

Von

Hanns Malissa

(Eingegangen am 22. Dezember 1960)

Die zu Ehren *Friedrich Emichs* in dieser Zeitschrift kürzlich erschienenen Arbeiten[1] sind das eindrucksvolle Zeichen der außerordentlichen Wertschätzung seiner systematischen Lebensarbeit, zeigen aber auch wiederum, wie problematisch manche anscheinend einfachen Ausdrücke sind — oder aufgefaßt werden.

In dem Maße, wie die Mikrochemie Allgemeingut wird, wird ihre möglichst eindeutige Definition immer notwendiger; es wird zu den verschiedenen Nomenklaturen öfter Stellung genommen und es kommen immer mehr Meinungen zum Ausdruck, die — hoffentlich — zu einer einvernehmlichen Klärung und „Sprechweise" führen werden. Besonders in der letzten Dekade wurde zu den Benennungsproblemen — es sind dies sicherlich echte Probleme, wenn wir eine weltweite Verständigung erhoffen wollen — Stellung genommen.

Vorausgeschickt soll hier werden, daß „Mikrochemie" nur dann ein Begriff sein kann, wenn es eine „Makrochemie" gibt und wenn man sich *stets* vor Augen hält, daß diese Bezeichnungen *nur* in gegenseitiger Beziehung angewendet werden dürfen. In kurzen Worten habe ich dazu bereits einmal Stellung genommen[2]. Die Enthusiasten sehen in der Mikrochemie eine eigene „Wissenschaft", die Skeptiker bestenfalls eine „Hilfsarbeitsrichtung". Nicht nur *F. Feigl*[3] wünscht eine Entscheidung dieser Frage. Eine beherzigenswerte Ausführung zu diesem Thema brachte auch *C. L. Wilson*[4], und es ist meines Erachtens hoch an der Zeit, daß sich eine berufene Körperschaft mit diesem Problem eingehend beschäftigt und zu einer einvernehmlichen Auffassung kommt.

* Meinem ehemaligen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ing. *Georg Gorbach*, mit den herzlichsten Glückwünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die Kennzeichen, die *Feigl*[3] für einen eigenen Wissenschaftszweig als charakteristisch ansieht — nämlich spezifische Phänomene und Regelmäßigkeiten —, sind gerade der Mikrochemie eigen. Das bisher markanteste Kennzeichen liegt in der experimentellen Bearbeitung kleinster Substanzmengen, einerseits also der tatsächlich zur Untersuchung gelangenden Probenmengen, anderseits aber in Betrachtungsweisen, wie sie z. B. *F. Pavelka* und *R. Pieruccini*[5] anstellen, die zur Frage der analytischen Homogenitätsbereiche führen. Aber auch rein physikalische Phänomene berechtigen uns, die Mikrochemie als eigenen Wissenschaftszweig anzuerkennen und unter Umständen sogar zu erklären, die Makrochemie erfasse ihrerseits nur statistisch die einzelnen Mikroereignisse. Man kann heute z. B. sehr leicht den radioaktiven Zerfall als Summe von Einzelereignissen registrieren, aber man kann unmöglich voraussagen, *welches* Atom als nächstes zerfallen wird. Aus der Summe der Elementarereignisse läßt sich wohl eine Kausalität und Determiniertheit ableiten (Halbwertszeiten), aber nur dann, wenn man ein „genügend" großes Objekt betrachtet. Mit Bezug auf nur eine Elementareinheit kann man ein bestimmtes Ereignis (Eintritt einer bestimmten Reaktion) nur mit einer Wahrscheinlichkeit voraussagen (Indeterminiertheit). Derartige Gedankengänge führen über die Mikrophysik (Atomphysik, Quantenphysik) und Mathematik zur Lehre von den Kleinvorgängen (Mikrologie), einem künftigen Wissenschaftsgebiet. *J. Gebser*[6] z. B. schreibt in seiner Betrachtung der Arbeiten *Einsteins* und *Plancks*, daß sich das wahre Wesen des Naturgeschehens nicht in den makroskopisch beobachtbaren Vorgängen offenbart, die durch das Zusammenwirken von Myriaden elementarer kleinster Teilchen zustande kommen, sondern in den Gesetzen der Wechselwirkungen dieser kleinsten Teilchen selbst.

In vereinfachter Diktion würden solche Überlegungen also sagen: in der „Makrochemie" gelten wohl die Gesetze der „Mikrochemie", nicht aber umgekehrt. Denken wir etwa an den im Mikrobereich enorm großen Einfluß der Oberflächenspannung, der bei der Bearbeitung kleiner werdender Mengen immer deutlicher zum Ausdruck kommt und von bestimmten Grenzen an nicht mehr vernachlässigt werden darf.

Bekanntlich erhält man die beste (arteigenste) Kristallform kristallisierender Verbindungen nur dann, wenn sie sich von möglichst wenig Nachbarn behindert — also in geringsten Konzentrationen aus reinster Lösung — ausbilden kann.

Das Studium der Korngrenzen- und Diffusionsvorgänge in Metallgefügen, das heißt nach üblichen Begriffen in „Mikrobereichen", führte unter anderem zur Technik des Zonenschmelzens, und auf diesem Weg zur Darstellung reinster Metalle.

Es ist kein Zufall, daß sich, beginnend etwa mit dem Zeitraum um den I. Internationalen Mikrochemischen Kongreß in Graz 1950, die

Zahl der Arbeiten mikrochemischen Inhaltes mehr als vervierfacht hat; allein die älteste mikrochemische Zeitschrift, „Mikrochimica Acta", hat ihren Umfang seither verdreifacht und daneben erscheint seit einigen Jahren, abgesehen von den vielen verstreut publizierten mikrochemischen Arbeiten, eine zweite, allein der Mikrochemie gewidmete wissenschaftliche Zeitschrift. Dies zeigt, daß die Mikrochemie ein wesentliches Wissenschaftsgebiet geworden ist; ohne sie hätten wir bedeutend weniger Kenntnisse vom Weltall und von den chemischen Eigenschaften jüngst entdeckter Elemente. Gerade bei der „chemischen" Entdeckung des Plutoniums hat die von *A. A. Benedetti-Pichler*[7] weitergeführte Mikroarbeitstechnik, die gleichzeitig als weiteres Kennzeichen für die Eigenständigkeit der Mikrochemie dienen kann, Hervorragendes geleistet.

Es gibt zur Zeit praktisch kaum ein Gebiet, sei es physikalisch, radiochemisch, anorganisch, organisch, präparativ, analytisch oder metallkundlich, in dem die Mikrochemie keine hervorragende Rolle spielen würde.

Will man also den Begriff „Mikrochemie" so verstehen, so ist er auch in genau so viele Untergruppen zu zerlegen, wie der der „Makrochemie". *So gedacht, versteht man dann unter Mikrochemie alle im kleinsten Bereich erfaßbaren chemischen Vorgänge und die dazugehörigen Arbeitsmethoden, unabhängig von der Gültigkeit bestimmter makrochemischer Gesetze.* Insbesondere wird aber die Arbeitstechnik eine große Rolle spielen und es kann durchaus noch sinnvoll sein, große Apparate zum Studium in kleinsten Bereichen ablaufender Vorgänge heranzuziehen. Zum Beispiel können Abscheidungsvorgänge und mikrokristallographische Studien unter dem Elektronenmikroskop dank der Arbeiten *E. Wiesenbergers*[8] mit Mengen von 3 Nanogramm durchgeführt werden. Außerdem steht in der Castaingschen Mikrosonde electronique[9] ein Gerät zur Verfügung, das durch sinnvolle Vereinigung der Elektronenmikroskopie mit der Röntgenfluoreszenzanalyse die Möglichkeit bietet, an Metalloberflächen von etwa 1 μ^2 Elementmengen von etwa 10^{-12} g = 1 pg quantitativ zu erfassen. Damit ist der mikrochemischen metallkundlichen Forschung ein weites und fruchtbringendes Arbeitsgebiet gesichert.

Es scheint daher angezeigt, die Emichschen Gedankengänge über die Einteilung der Arbeitsmethoden nach der Menge bearbeiteter Substanz, die vereinzelt auch in neuerer Zeit vertreten werden[2,10], offiziell als verbindlich zu erklären. Dafür hat die Kommission für mikrochemische Arbeitsmethoden in der Sektion für analytische Chemie der IUPAC bereits 1955 in Wien wesentliche Vorarbeit geleistet[11].

F. L. Hahn[12] fragt in weiser Voraussicht, was geschehen soll, wenn die Menge des Untersuchungsmaterials — wie zu erwarten — beträchtlich unter 10^{-12} g sinkt. Sein von *Benedetti-Pichler*[13] unterstützter Vorschlag, 10^{-15} g nach *Emich* zu benennen und mit 1 E zu bezeichnen, hat außer

der damit zum Ausdruck gebrachten Ehrung natürlich auch praktische Vorteile. Bevor aber diesbezügliche Entscheidungen getroffen werden, sollte darüber noch diskutiert werden.

Einleitend zu dieser Frage vorerst eine Feststellung. Der Vorschlag, eine Maßeinheit der Mikrochemie zu Ehren *F. Emichs* mit 1 Emich zu bezeichnen, wurde bereits 1955 von den argentinischen Mikrochemikern gemacht, konnte sich aber nicht durchsetzen. Die Ablehnung erfolgte in der Absicht, auf allgemeingültiger Basis zu versuchen, die *Grundeinheit* (Gramm usw.) zu erhalten und nur die Präfices nach je 3 Zehnerpotenzen zu ändern. Die Durchbrechung dieses Systems zeigt die Tabelle 1 der Arbeit von *F. L. Hahn*[12] deutlich. Demnach gäbe es ab 10^{-14} g als Gewichtsbezeichnung keine Gramme mehr, sondern nur Emich-Einheiten. Wenn man den Vorschlag *Hahns* über 10^{-30} g = 1 mp E – 1 Millipico Emich, konsequent weiterverfolgt — und warum sollte man, wenn schon 10^{-24} g überschritten sind, nicht auch 10^{-30} g überschreiten? —, so sind wir spätestens bei 10^{-37} g unter 1 nnp E = 1 Nanonanopico-Emich angelangt und kommen mit der gleichen Sicherheit zum Stottern, wie dies *Hahn* schon für die Größenordnung 10^{-22} g mit Millipicopicogramm befürchtet.

Selbstverständlich soll die Ehrung *Emichs* nicht geschmälert oder hintangehalten werden — im Gegenteil! Wäre es aber nicht sinnvoller und sogar ehrender, *„Emich" als Präfix für alle Maßeinheiten der Größenordnung* 10^{-15} *zu verwenden*. Dann würde es z. B. heißen: 10^{-15} g = 1 eg = 1 Emichgramm, oder 10^{-15} l = 1 el = 1 Emichliter usw. Dann müßte dieses Präfix aber auch mit einem Kleinbuchstaben abgekürzt werden, um zu zeigen, daß es sich um einen Bruchteil und nicht um ein Vielfaches einer Einheit handelt. Die Gefahr, daß dieses „e" mit Elektron verwechselt werden könnte, ist sehr gering, denn es kann nie allein vorkommen, sondern nur in Verbindung mit der Abkürzung der Grundeinheit. Allerdings werden sich Duplizierungen vielleicht nicht vermeiden lassen und man müßte sich für die Größenordnung nach 10^{-17} wieder nach einem Präfix umsehen. Aber auch die simple Bezeichnung 10^{-17} bzw. 10^{-18} usw. Gramm, Liter, Meter wäre zu überlegen.

Zusammenfassung

Es wird zum Begriff Mikrochemie Stellung genommen. Für alle Maßeinheiten von 10^{-15} und darunter wird die Verwendung des Namens „Emich" als Präfix zu den Grundeinheiten vorgeschlagen.

Summary

A position is taken with regard to the concept microchemistry. It is suggested that the name "Emich" be used as prefix for all units of measurement of 10^{-15} and below.

Résumé

On prend position sur la limitation du domaine de la microchimie. On propose pour toutes les unités de mesure, depuis 10^{-15} et au-dessous, l'utilisation du nom «Emich» comme préfixe à l'unité de base.

Literatur

[1] Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 625—992.

[2] *H. Malissa*, Publicaciones del Instituto de Investigaciones Microquimicas **20**, 39 (1954).

[3] *F. Feigl*, Mikrochem. **39**, 372 (1952).

[4] *C. L. Wilson*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 58.

[5] *F. Pavelka* und *R. Pieruccini*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 535.

[6] *J. Gebser*, Abendländische Wandlung, Ullstein Buch Nr. 107. Berlin: Ullstein-Verlag. 1956.

[7] *A. A. Benedetti-Pichler*, Introduction to the Microtechniques of Inorganic Analysis. New York: Wiley. 1942.

[8] *E. Wiesenberger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 527.

[9] *R. Castaing*, Thèse 1951, Publication Nr. 55 de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques, Paris.

[10] *H. Malissa* und *A. A. Benedetti-Pichler*, Monographien aus dem Gebiet der qualitativen Mikroanalyse. Band 1. Anorganische qualitative Mikroanalyse. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 2.

[11] Comptes Rendus de la XIX^{e} Conférence IUPAC, Paris 1957. S. 112.

[12] *F. L. Hahn*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 650.

[13] *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 660.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

Activities of the Metropolitan Microchemical Society 1959–1960*

Officers of the Society for the 1959–60 season were: Chairman, *Grant Gustin*; Chairman-elect, *Howard J. Francis*, Jr.; Secretary, *Louis M. Brancone*; and Treasurer, *Joseph Grodsky*. Mrs. *Lucia Ermanis*, Chairman of the Membership Committee, reported that during the year 16 new members were elected to the Society. A resolution was passed that the Metropolitan Microchemical Society is to be the organizing society for an international microchemical symposium to be held in the eastern part of the United-States during 1961 in conjunction with the Meeting of the International Union of Pure and Applied Chemistry in Canada. At a meeting of the Executive Committee the following committee was charged with organizing and conducting the international symposium: *A. A. Benedetti-Pichler*, Honorary Chairman; *Al Steyermark*, Chairman; *H. Francis*, Vice-Chairman in charge of the program; *G. Heinze*, Vice-Chairman in charge of facilities; *E. Wynne*, Vice-Chairman in charge of finance; and *J. Kuck*, General Secretary.

Dr. *N. D. Cheronis*, editor of "Microchemical Journal", published under the auspices of the Metropolitan Microchemical Society, related that he has been receiving praise for the journal from people both in the United States and abroad, and that the journal can now be considered successful, both professionally and financially.

All the regular meetings of the year with the exception of the last (ladies night) were held at the American Museum of Natural History in New York City. At the first meeting Dr. *W. Schöniger*, Sandoz Laboratories, Basel, Switzerland, gave a most interesting and edifying

* Previous reports of the activities of this Society have been made by *L. K. Yanowski*, Chem. Eng. News **21**, 301 (1943); *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **34**, 112 (1948); *L. K. Yanowski* and *M. Cefola*, Mikrochem. **38**, 172 (1951); *L. K. Yanowski*, Mikrochem. **39**, 105 (1952); **40**, 285 (1953); Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1858; **1958**, 434; **1959**, 162; **1960**, 160; Microchem. J. **3**, 365 (1959).

talk entitled "Recent Developments in Microchemical Techniques in Europe". Some of the determinations discussed were those of carbon and hydrogen, oxygen, nitrogen, halogens, sulfur and functional groups.

In place of the second meeting, the Society joined the Analytical Groups of the New York and New Jersey Sections of the American Chemical Society and the Baltimore-Washington, Delaware Valley, New York and New England Sections of the Society for Applied Spectroscopy in sponsoring the first Eastern Analytical Symposium and Instrument Exhibit which was held at the Hotel New Yorker, New York City. Thirty-six invited papers were presented by experts in a number of fields of interest to analysts. The exposition of modern laboratory equipment occupied a total of fourty-four booths.

The speakers of the next five meeting were: Dr. *D. Selegson* of the Yale-New Haven Medical Center, New Haven, Connecticut, who spoke on the "Approach to Speed and Accuracy in Microclinical Chemistry". He described the various equipment used in his laboratory and emphasized that the work entails use of simple, inexpensive, and accurate equipment which is easy to use; the accuracy obtained is regulated by the reactions involved. Mr. *H. Hofstaeder* of the Bound Brook Laboratories of the American Cyanamid Company, Bound Brook, New Jersey, used for his topic the "Determination of Molecular Weight by Differential Vapor Pressure Thermistor Method". The main point of his talk was the description of the so-called "Internal Calibration Technique" in which the solution of the unknown is used as a reference with which a series of standards are compared. Dr. *J. Lancaster* and Dr. *G. Hodgson*, American Cyanamid Research Laboratory, Stamford, Conn., gave a joint talk on "Nuclear Magnetic-Electron Spin Resonance". Dr. *Lancaster* discussed nuclear magnetic resonance which falls in the radio wave frequency of the electro magnetic spectrum and was discovered independently by *Purcell* and by *Block*, in 1945. Dr. *Hodgson* explained another branch of nuclear magnetic resonance which was discovered, in the same year, as a consequence of the development in microwave techniques. The unpaired spin as is found in free radicals and in the ions of the transition series gives jumps between energy levels and the absorbance of energy. Dr. *E. Sawicki*, Public Health Service, U. S. Department of Health, Education, and Welfare, Cincinnati, Ohio, gave a paper on "Organic Analysis of Airborn Particulates". The general procedure consists of collection of sample, extraction, and absorbing the compounds present on an alumina column. After fractionation by elution, the solvent is removed, pentane added, and the ultraviolet, visible, and fluorescent spectra are recorded.

The final meeting of the season, "Ladies Night", was held at the new Campus Center Building of Fordham University. The meeting, as usual,

was preceeded by a mixer and a dinner. The guest speaker was Mr. *C. West*, Warner-Lambert Research Institute, Morris Plains, New Jersey. His topic was "Modern Cosmetics", and his talk was supplemented by demonstrations showing the effect of different cosmetics on hair and skin. A generous supply of samples of a variety of cosmetics were distributed with the compliments of Warner-Lambert.

The Fifteenth Annual Symposium was held, on April 22nd, in the Fairfield Room of Longchamps Restaurant, New York City. Mr. *Erik R. Hoffmann*, Ethicon Inc., Somerville, N. J., Chairman, and his Symposium Committee arranged for the presentation of the following papers: "Miniature Thermistor Systems for Temperature Measurement and Electronic Applications" by Dr. *David A. Lupfer*, Gulton Industries, Mutchen, N. J.; "A Hot Stage for Melting Point Determination and Evaporation of Radioactive Solutions" by Dr. *Michael Cefola*, Fordham University, New York City; "Zone Refining–A New Frontier for Reagent Chemicals" by Dr. *Edwin Wynn*, Fisher Scientific Company, New York City; "Differences Between the Chemical and Physiological Significance in Trace Metal Analysis of Biological Materials" by Dr. *Charles J. Umberger*, Chief Medical Examiner's Office of New York City; "Trace Metal Determination by Deposition on Copper Powder" by Dr. *Charles J. Umberger*, Chief Medical Examiner's Office, New York City, and Mr. *Walter Matusiak*, Fordham University, New York City; "Determination of Arsenic and Antimony in Biological Materials" by Dr. *Michael Cefola* and Mr. *Leo Dal Cortivo*, both of Fodham University, New York City.

The afternoon session consisted of "Reports on the Symposium of the Analysis of Fluorine Containing Compounds Held in Cleveland, Ohio, April 13, 1960" by Dr. *Al Steyermark*, Hoffman-La Roche, Nutley, N. J., and a paper "Analysis of Organic Fluorine Compounds by Oxy-Hydrogen Decomposition" by Mr. *Benjamin Stevens*, Du Pont Experimental Station, Wilmington, Delaware.

This was followed by a round table discussion on Molecular Weight Determination with Mr. *Robert Hofstaeder*, American Cyanamid Co., Bound Brook, N. J., as moderator. The first panel member was Dr. *Lee P. Witenaur*, Eastern Regional Research Laboratories, Philadelphia, Pa., who discussed light scattering, osmometry, and viscosimetry. The second panelist, Dr. *John Mitchell*, Jr., Du Pont Laboratories, Wilmington, Delaware, discussed isothermal distillation, ebulliometry, and cryoscopy.

The symposium was then concluded by a cocktail hour and a dinner.

Leo K. Yanowski
Fordham University
Historian, Metropolitan Microchemical Society

International Symposium on Microchemical Techniques
Symposium Internationale des Techniques Microchimiques
Internationales Symposium für Mikrochemische Arbeitsmethoden

August 13 to August 18, 1961

The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, U. S. A. State College, Centre County, Pennsylvania. Organized by the Metropolitan Microchemical Society under the sponsorship of the International Union of Pure and Applied Chemistry.

The technical program will consist of a number of main introductory lectures and a full schedule of invited papers directed toward new methods and techniques or unique applications of microchemical or microanalytical interest. There have already been acceptances from speakers from Argentina, Australia, Austria, Belgium, England, France, Germany, Hungary, India, Ireland, Israel, Japan, Poland and Switzerland as well as the United States of America. English will be the preferred language, but every effort will be made to have adequate translation facilities available.

A series of social activities will be held to facilitate the informal meeting of the participants. In addition a separate ladies program is planned.

A commercial exhibit of laboratory equipment, chemicals and specialties will be held in conjunction with the meeting program. It is also hoped to schedule one session at which participants can demonstrate novel, non-commercialized techniques and apparatus which they have personally developed.

Advantage will be taken of the excellent, conveniently located and reasonably priced facilities on the campus of the Pennsylvania State University for housing and meals.

All individuals interested in receiving further details as they are made available, should send complete name and address to:

Mr. *Howard J. Francis*, Jr.
Vice Chairman, Intern. Sym. on Microchem. Techniques
c/o Pennsalt Chemicals Corporation
Post Office Box 4388
Philadelphia 18, Pennsylvania, U. S. A.

The Society for Analytical Chemistry

Annual General Meeting of the Physical Methods Group

The Sixteenth Annual General Meeting of the Physical Methods Group of The Society for Analytical Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, November 22nd, 1960, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Group, Dr. *G. W. C. Milner*, F. R. I. C., A. Inst. P.

The following officers were elected for the forthcoming year:
Chairman: Dr. *G. W. C. Milner*, F. R. I. C., A. Inst. P.
Vice-Chairman: Dr. *W. Cule Davies*, F. R. I. C.
Hon. Secretary and Treasurer: Dr. *T. L. Parkinson*, B. Sc., F. R. I. C., Product Research Division, Beecham Foods Ltd., Beecham House, Great West Road, Brentford, Middx.

The Annual General Meeting was followed by the 74th Ordinary Meeting of the Group. Dr. *G. W. C. Milner* was in the Chair, and the subject of the meeting was "Atomic Absorption Spectroscopy", and the following papers were presented and discussed:

"Some factors affecting performance in Atomic Absorption Spectroscopy", by *R. Lockyer*, B. Sc., F. R. I. C. (Hilger & Watts Ltd.).

"The Flame as a source of atoms", by *C. A. Baker*, M. A., D. Phil. (U. K. A. E. A., Woolwich).

"The application of Atomic Absorption Spectrophotometry to Metallurgical Analysis", by *W. T. Elwell*, F. R. I. C., and *J. A. F. Gidley*, B. Sc., A. Inst. P. (Research Department, Imperial Chemical Industries Ltd., Metals Division).

Joint Meeting

A joint meeting of the Physical Methods Group of the Society for Analytical Chemistry and the Thames Valley Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 6.30 p. m. on Tuesday, October 25th, 1960, in the Inorganic Chemistry Lecture Theatre, University of Oxford. The Chair was taken by the Chairman of the Physical Methods Group, *G. W. C. Milner*, D. Sc., F. R. I. C., A. Inst. P.

The subject of the meeting was "Nuclear Magnetic Resonance" and the following papers were presented and discussed:

"General Introduction", by *R. E. Richards*, M. A., D. Phil., F. R. S. (Lincoln College, Oxford).

The origin of nuclear resonance spectra was described briefly. In solids the lines are often broad, but in liquids they are usually very narrow. The intensity of the nuclear resonance spectrum depends only on the number of nuclei causing it, and on no other property; it is independent of state and type of chemical combination. The possibility of the quantitative analysis of mixtures of solids, and of solids and liquids were discussed. The inherent sensitivity of the method was described.

The spectra of liquids are often complex because of the occurrence of chemical shifts and spin-spin coupling between nuclei. The origin of these effects was considered as well as the significance they have for qualitative and quantitative analysis of organic and inorganic substances.

"The Application of Broad Line Nuclear Magnetic Resonance to Inorganic Analysis", by *D. J. Ferrett*, M. A., D. Phil. (A. E. R. E., Harwell).

In the main the application of nuclear magnetic resonance techniques to chemical analysis has been confined to the study of the spectra obtainable from organic molecules by high resolution techniques, using magnets with highly homogeneous fields. Magnets with less homogeneous fields produce simpler spectra, and the use of these spectra for quantitative analysis has been investigated. This paper described the equipment that has been constructed and a number of applications to inorganic problems of analytical interest in liquid and solid systems.

"Applications of Nuclear Magnetic Resonance in Organic Chemistry", by *L. M. Jackman*, Ph. D. (Royal College of Science, London).

The proton magnetic resonance spectra of organic compounds provide information which may be of considerable utility in both qualitative and quantitative analysis.

Qualitative Applications. The theory of proton chemical shifts and spin-spin coupling was outlined. It was shown that chemical shift data may frequently be used to establish the presence or absence of functional groups which hitherto have only been reliably characterised by chemical methods.

The way in which the spin-spin coupling constants were used to establish structural features in organic molecules was described and an example of the combined use of chemical shift and spin-spin coupling data was given.

Quantitative Applications. The intensity of a nuclear magnetic resonance absorption band is proportional to the number of nuclei which produce it. The determination of accurate intensities requires considerable care, and an outline of the principal experimental factors was given.

Attention was drawn to applications in which the nuclear magnetic resonance method may replace existing methods, e. g. for methoxyl determination and C-Me determination.

Mention was made of the application of nuclear magnetic resonance to specific analytical problems, such as the determination of the composition of mixtures of stereoisomers and of labile mixtures (e. g. keto-enol equilibria).

The meeting was preceded at 1.45 p. m. by a visit to the Analytical Chemistry Branch of the Atomic Energy Establishment, Harwell.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Scottish Section was held at 7.15 p. m., on Friday, October 28th, 1960, at the Royal Society of Edinburgh, 22 George Street, Edinburgh, 2. The Chair was taken by the Chairman of the Section Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C. The following papers were presented and discussed:

"Some aspects of the Analytical Chemistry of the Heteropolymolybdates", by *R. A. Chalmers*, B. Sc., Ph. D. (Chemistry Dept., Aberdeen University), and *A. G. Sinclair*, B. Sc. (Fisons Ltd., Grimsby).

The use of the heteropolymolybdates of phosphate, silicate, arsenate and germanate in the spectrophotometric determination of these ions were reviewed. It was shown that the stability of the heteropolymolybdates in solution can be greatly increased by using as a medium for their formation a mixture of water and water-soluble, oxygen-containing, organic solvent. The analytical implications of this stabilisation were discussed, and methods, based upon it, were proposed for the spectrophotometric determination of PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, AsO_4^{3-} and GeO_4^{4-}.

"A Colorimetric Determination of Sulphite", by *W. Moser*, B. Sc., *R. A. Chalmers*, B. Sc., Ph. D., and *A. G. Fogg* (Chemistry Dept., Aberdeen University).

The Boedeker reaction (sulphite + nitroprusside) has been re-examined for the purpose of developing a quantitative determination of sulphite ion.

The colour intensification produced by various cations and nitrogen bases has been studied in detail. The combination of zinc ion and pyridine has been found not only to give the greatest intensification but also to form the most soluble and stable coloured complex.

A simple colorimetric method has been developed for the determination of as little as 5 p. p. m. SO_3^{2-} in a 25-ml sample. The method involves the use of two stock solutions. One contains pyridine, alcohol, gelatin, and sodium nitroprusside stabilised with EDTA, the other approximately molar

zinc acetate. The solutions give identical results as long as three months after preparation. The reaction was p_H-sensitive, but the buffering effect of the reagents enables samples between p_H 4 and 8 to be used without previous neutralisation.

The use of the reaction for qualitative detection of sulphite, and the effect of interfering ions were discussed.

"Some Factors Affecting the Use of Amalgams as Reductants", by *R. A. Chalmers*, B. Sc., Ph. D., *W. Moser*, B. Sc., and *D. A. Thomson*, B. Sc. (Chemistry Dept., Aberdeen University).

Iron solutions reduced with stannous chloride or metal amalgams respectively may show a slight and variable difference in titres, amalgams generally giving the lower values. Stannous chloride is often alleged to lead to overtitration but can be shown to give accurate results.

An attempt was made to account for the low values after amalgam reductions by considering all possible error sources. Abstraction of metallic iron into the amalgam was shown to be unlikely. Apart from gross manipulative errors, the low results were traced to the formation of hydrogen peroxide from atmospheric oxygen.

The relevance of these errors to other amalgam reductions were discussed.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Society was held at 2.30 p. m. on Wednesday, November 2nd, 1960, at The Wellcome Building, Euston Road, London, N. W. 1. The Chair was taken by the President, Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C.

The subject of the meeting was "Analysis of Semi-Conductors", and the following papers were presented and discussed.

"Introductory Remarks", by *C. A. Parker*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Admiralty Materials Laboratory).

"The Determination of Some Trace Impurities in Gallium Arsenide by Square Wave Polarography", by *V. J. Jennings*, B. Sc., Ph. D. (Services Electronics Research Laboratory), the paper to be presented by *F. J. Bass*, B. Sc., Ph. D. (S. E. R. L.).

"The Determination of Phosphorus in Silicon by a Fluorimetric Method", by *R. E. Minns*, A. R. I. C. (I. C. I. Ltd., General Chemicals Division).

A method was described for the determination of phosphorus in high-grade silicon which employs a fluorimetric finish sensitive down to 10^{-9} g phosphorus.

Silicon is dissolved in hydrofluoric and nitric acids, the solution evaporated to dryness and the phosphate in the residue converted to phosphomolybdic acid. This is then allowed to react with thiamine in isobutyl alcohol to produce thiochrome, the amount of which is determined fluorimetrically.

"Experiments on the Detection and Determination of Impurities in Silicon by Means of Gas Chromatography", by *J. E. Still*, B. Sc., F. R. I. C., and *R. C. Chirnside*, F. R. I. C. (Research Laboratories of The General Electric Co. Ltd.).

"The Determination of Boron in Silicon by Isotope Dilution", by *D. C. Newton*, B. Sc., *J. Sanders*, A. I. M., and *A. C. Tyrrell* (The Plessey Co. Ltd.).

A method was described for the determination of traces of boron in silicon. The sample is dissolved in aqueous sodium hydroxide in the presence of ^{10}B tracer, and the boron is separated by a modification of Morrison and Rupp's method of electrolysis through a cation exchange membrane.

The boron is finally estimated by isotope dilution measurements using a mass spectrometer with a thermal ionisation source.

The method has the advantage that a quantitative separation of boron is not necessary. Boron contents down to 0.001 μg can be determined with an accuracy of $\pm$ 30 per cent.

"The Spectrographic Analysis of Trace Impurities in Indium, following Chemical Concentration", by *J. F. Duke*, B. A., *H. R. Whitehead*, B. Sc., and *H. R. Sullivan* (National Physical Laboratory).

A spectrochemical method for the determination of trace elements in high purity indium is being developed. The impurities are chemically separated from the matrix and converted into a concentrated aqueous solution of their chlorides. The solution is transferred to a specially shaped graphite electrode, which is dried and then excited by a 15 amp D. C. arc in an oxygen-argon atmosphere. A 3.4 mm Ebert-mounting grating spectrograph records the spectra.

Copper is used as an internal standard and calibration is by comparison with solution standards. Total recovery from synthetic samples has been demonstrated for over thirty elements with a sensitivity of detection in some cases as low as 0.001 μg.

The chemical concentration procedures and the spectrographic techniques were described and typical blank values listed.

"Determination of Impurities in Semi-conductors by Spark Source Mass Spectrometry", by *R. Brown* and *J. D. Waldron*, B. Sc., Ph. D. (Associated Electrical Industries Ltd.).

The method of analysis of solids by spark source mass spectrometry was described and illustrated with reference to the determination of impurities in silicon, gallium arsenide and other semi-conductor materials. Emphasis was made on the use of the technique for providing a general survey of the impurities in a sample and the factors affecting speed and accuracy of analysis were discussed. The method is characterized by high sensitivity, sufficient to detect impurities down to the level of 0.001 parts per million, and tables giving figures for the limit of detection in silicon, aluminium, indium arsenide and gallium arsenide were presented.

"Radio-activation Analysis", by *J. A. James*, M. A., B. Sc., A. R. I. C. (Associated Electrical Industries Ltd.).

The application of neutron activation to the analysis of trace impurities was discussed in relation to the determination of copper in silicon, and sulphur in arsenic.

The advantages of high sensitivity, specific identification and avoidance of reagent blanks were discussed in relation to the limitations imposed by matrix materials with high cross section and interfering reactions.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Midlands Section with the Birmingham and Midlands Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 6.30 p. m. on Thursday, November 10th, 1960, at the College of Technology, Gosta Green, Birmingham. The Chair was taken by the Chairman of the Birmingham and Midlands Section of the Royal Institute of Chemistry, Mr. *George King*, M. B. E., M. Sc.

The following paper was presented and discussed:

"Analytical Problems in Forensic Toxicology", by *F. L. Cann*, B. Sc., A. R. I. C. (West Midlands Forensic Science Laboratory).

Over the last twenty-five years there has been a great increase in the number of new compounds used both in medicine and industry with the result that the number of substances occurring in poisoning cases has shown a corresponding increase. The detection of these new compounds in the small concentrations that are likely to occur in body tissues has presented a variety of problems which have been solved to a great extent by the use of chromatography, and infra-red and ultra-violet spectrophotometry. The application of these techniques to the identification and estimation of some of the more common poisons was described.

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Compte rendu de la séance du mercredi 9 novembre 1960

La séance est ouverte à 17 h 30 sous la présidence de M. le Professeur *Letort*, Secrétaire Général du conseil d'Administration de la Société de Chimie Industrielle, remplaçant M. *P. Toinet*, Président de la Société de Chimie Industrielle, empêché.

L'objet de la séance est la *remise du prix de Chimie Analytique* de 500 N. F. *à chacun des deux lauréats*: M. *Pierre Blanquet*, Ingénieur E. N. S. C. P., et M. *Guy Delarue*, Ingénieur E. P. C. I.

M. *Pierre Blanquet* a obtenu le prix pour son travail sur le «*Dosage spectrophotométrique rapide du vanadium dans tous matériaux*», avec un addendum consacré au *dosage du vanadium dans les minerais de manganèse*. Une partie de ce travail a déjà paru dans «Chimie Analytique», n° 9, Septembre 1959 et a fait l'objet d'un exposé devant notre groupe lors de la séance de Novembre 1959. C'est pourquoi, M. *Blanquet* traite aujourd'hui: «La Recherche analytique dans les laboratoires de la Société Minerais et Métaux».

Les laboratoires de recherche analytique, créés en 1922 par M. de *Wader* se bornaient initialement à une collaboration avec les autres services. En 1953, le service de recherche a été confié à M. *Blanquet* qui en remercie la Société Minerais et Métaux. M. *Chapron* a pris ensuite la relève de M. de *Wader* comme Directeur du Laboratoire.

M. *Blanquet* cite parmi les recherches actuelles la mise au point de M. *Vodilh* sur le dosage de traces d'uranium, méthode pratiquement universelle. Il donne ensuite quelques exemples des résultats obtenus au moyen de méthodes de dosage utilisées dans ses laboratoires mais qui n'ont pas encore fait l'objet de publications. Il montre en particulier le parti que l'on peut tirer en colorimétrie des acides simples: bromhydrique, chlorhydrique, orthophosphorique. On utilise ainsi les complexes aquochlorhydriques fournis par le cobalt pour doser ce dernier en présence de chrome, nickel et autres métaux. On emploie une méthode de correction densimétrique en faisant la mesure à deux longueurs d'onde qui permet de tenir compte du chrome et du nickel. Les ions manganiques donnent avec les ions PO_4^{3-} un complexe violacé qui permet de doser le manganèse, sans dilution à cause de l'intensité assez faible. Les ions cuivriques donnent une coloration bleue avec l'acide bromhydrique dilué et rouge violacée avec l'acide concentré; quelques interférences (fer, plomb, chrome, cobalt) dont on parvient à se débarrasser assez facilement,

Les méthodes à venir utiliseront certainement la fluorescence X qui permettra sûrement d'abréger les modes opératoires.

A la suite de cet exposé, MM. *Muraire*, *Roger*, *Voinovitch* et Melle *Heyndryckx* prennent la parole pour des questions supplémentaires et des suggestions.

M. le Professeur *Letort* procède alors à la remise des deux prix de Chimie Analytique et félicite les deux lauréats. C'est l'égale valeur de leurs travaux qui a conduit les membres du bureau du groupe de la Chimie Analytique à décerner exceptionnellement, pour cette année, deux prix au lieu d'un seul.

M. *Guy Delarue*, Ingénieur E. P. C. I., expose le travail qui lui a valu le prix: «*Propriétés chimiques dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu*».

Il a étudié le comportement des oxydes et des sulfures métalliques dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu à 450°.

Les oxydes alcalins et alcalino-terreux, CdO, HgO, Ag_2O, Sb_2O_3, Bi_2O_3, MnO, Cu_2O, Tl_2O, PbO, CrO_3 sont solubles dans le bain fondu; CoO, ZnO, MgO, NiO, FeO, Fe_3O_4, Cr_2O_3, PtO, Ce_2O_3, Mn_2O_3, SnO, SnO_2, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2 sont peu solubles.

Les courbes intensité-potentiel montrent que les oxydes solubles dans l'eutectique y sont très dissociés:

$$MO \rightleftharpoons M^{2+} + O^{2-}. \qquad (1)$$

Les solutions obtenues contiennent la particule O^{2-} que l'on peut oxyder chimiquement (par Cu^{2+}, Au^{+}, Fe^{3+}, Cl_2) ou électrochimiquement:

$$O^{2-} - 2\,e \rightarrow {}^1/_2\,O_2\uparrow.$$

On peut ainsi faire passer en solution les oxydes peu solubles dans l'eutectique; si un oxyde MO est peu soluble on peut supposer qu'il est partiellement dissocié selon l'équilibre:

$$MO_{\downarrow} \rightleftharpoons M^{2+} + O^{2-}. \qquad (2)$$

L'oxydation de O^{2-} peut déplacer cet équilibre vers la droite. La formation avec O^{2-} d'un complexe suffisamment stable produit le même effet (exemple: formation de SO_4^{2-}).

On peut faire à propos des sulfures les mêmes raisonnements que pour les oxydes. Les sulfures solubles dans l'eutectique sont les sulfures alcalins et alcalino-terreux, MgS, MnS, Tl_2S. Les solutions obtenues contiennent la particule S^{2-} que l'on peut oxyder chimiquement ou électrochimiquement. Ces réactions peuvent être utilisées pour dissoudre les sulfures peu solubles dans l'eutectique.

A la suite de cet exposé, M. le Professeur *Letort*, MM. *Voinovitch* et *Blanquet* posent quelques questions supplémentaires.

La séance est levée à 19 heures.

Compte rendu de la séance du mercredi 14 décembre 1960

La séance est ouverte à 17 h 30 sous la présidence de M. *Clément Duval*, président du Groupe de la Chimie Analytique, remplaçant M. *Gaston Charlot*, Professeur de Chimie Analytique à la Faculté des Sciences de Paris, souffrant.

La séance débute par quelques communications relatives à la vie du Groupe:

— présentation d'un nouveau membre, M. *Michel Farah*, du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay aux Roses, par nos collègues MM. *Chapron* et *Blanquet*.

— les élèves du laboratoire de recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., la librairie des Presses Scientifiques Internationales et la Société S. O. P. R. O. D. O. C. ont la joie d'enregistrer la remise du prix «*Paul Doistau-Emile Blutet*» à M. *Clément Duval* pour la direction de la publication du *Dictionnaire de la Chimie et de ses Applications*.

— le Groupe adresse ses plus chaudes félicitations à ses deux membres, Madame *Micheline Viltange* et Mlle *Claude Rocchiccioli*, qui viennent de soutenir brillamment leur thèse de doctorat ès Sciences Physiques, avec la mention *très honorable*, la première avec le sujet: «Sur quelques réactions entre le peroxyde de sodium et différents oxydes à l'état solide» et la seconde sur «l'étude par spectrographie d'absorption infrarouge de composés minéraux renfermant le groupement XO_3».

— du 24 au 29 avril 1961, un grand congrès de Chimie Analytique se tiendra à Budapest. MM. *Charlot* et *Duval* y donneront une conférence plénière.

M. *Clément Duval* présente et donne la parole à M. *Pierre Mesnard*, professeur de Chimie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux, venu spécialement pour célébrer le centenaire du savant bordelais *Georges Denigès*. Le texte intégral de la conférence, intitulée: «*Ce que la Chimie Analytique doit à Georges Denigès (1859—1951)*» paraîtra dans un prochain numéro de la revue «Chimie Analytique». Nous ne donnerons donc ici que les principaux points de la conférence.

M. le Professeur *Mesnard* retrace la vie de l'illustre savant et fait un rappel de ses principaux travaux. Que ce soit dans la mise au point de techniques originales ou dans le perfectionnement de méthodes déjà connues, le but de *Denigès* était toujours l'obtention de réactions simples et généralisables. En chimie organique, il étudia les applications analytiques des aldéhydes, diagnose de différents alcaloïdes, différenciation des alcools primaires, secondaires et tertiaires; le réactif mercurique acide, que l'on appelle aussi réactif de *Denigès*, est l'un de ceux qui a le plus contribué à son prestige: c'est la solution sulfurique de sulfate mercurique utilisée pour la caractérisation des corps à fonction éthylénique (précipité jaune); le réactif résorcinique et le réactif hydrostrychnique font la transition entre le domaine minéral et le domaine organique. Parmi les nombreux travaux en chimie minérale citons le réactif sulfofuchsiné, le réactif des ions cuivriques, phosphoriques, etc. *Denigès* s'intéressa à la microcristalloscopie. On peut même le considérer comme le père de la microchimie. On projette quelques clichés relatifs à la vie de *Denigès*.

M. *Clément Duval* prend ensuite la parole pour exposer un certain nombre de faits rencontrés depuis quelques années au cours de ses recherches et rassemblés ici dans une conférence intitulée: «*A bâtons rompus*». Le texte intégral paraîtra dans un prochain numéro de «Chimie Analytique». M. *Duval* cite l'échec aux pastilles de bromure alcalin, le système iode-amidon, l'acide glycéroborique supposé, la question de l'ammoniac, les bases et les hydrates d'oxydes, la réapparition de l'encre sympathique, le pyro-antimoniate de potassium (qui ne mérite pas toujours son nom), le bismuthate de sodium, la liqueur que l'on dénomme bisulfite, la question du benzène hyperdesséché, l'absorption infrarouge des racémiques et pseudo-racémiques.

La séance est levée à 19 h 10.

Buchbesprechungen

Handbuch der mikrochemischen Methoden. Herausgegeben von *Friedrich Hecht*, Wien, und *Michael K. Zacherl*, Wien. Band I/Teil 2: Waagen und Wägung. Von *A. A. Benedetti-Pichler*, New York. Mit 66 Textabb. — Geräte zur anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse. Von *F. Hecht*, Wien. Mit 125 Textabb., IV, 307 S. Wien: Springer-Verlag. 1959. Ganzl. S 480,—, DM 80,—, sfr. 81,90, $ 19,05, £6/16/0. Subskr.-Pr. S 384,—, DM 64,—, sfr. 65,50, $ 15,25, £5/9/0.

Vom Handbuch der Mikrochemischen Methoden liegt nunmehr Teil 2 des ersten Bandes vor. Er enthält zwei Abschnitte. *A. A. Benedetti-Pichler* „Waagen und Wägung" und *F. Hecht* „Geräte zur Anorganischen Mikro-Gewichtsanalyse".

Der erste Abschnitt umfaßt 170 Seiten. Im ersten (allgemeinen) Teil werden zunächst Präzision und Genauigkeit definiert und die Einflüsse von Veränderungen der Massen von Objekt und Tara, von Auftrieb, Temperaturschwankungen und Erschütterungen auf die Präzision besprochen. Sodann werden die Genauigkeit der Waagenanzeige und verschiedene Methoden zur Eichung der Waagenskala erörtert. Der Teil über „Präzisionshebelwaagen" beginnt mit der Darstellung des allgemeinen Bauplanes analytischer Waagen und ihrer theoretischen Grundlagen. Dann folgen praktische Hinweise für die Behandlung von Analysenwaagen und für die Ausführung von Wägungen nach verschiedenen Prinzipien. Das dritte Kapitel „Mikrowaagen" stellt einen zusammenfassenden, vergleichenden, kritischen Bericht dar über alle Bemühungen, die in einem Zeitraum von mehr als 50 Jahren zur Entwicklung von hochleistungsfähigen Waagen für die Wägung kleinster Massen geführt haben. Die verschiedensten Prinzipien — Auftriebswaagen, Waagen mit elektromagnetischer Kompensation, Federwaagen — werden hier geschildert. Es wurden Empfindlichkeiten bis zu Bruchteilen eines Nanogrammes bei beachtlichen Belastungen erreicht. Gefördert durch die Bedürfnisse der Kernchemie steht die Entwicklung heute bei einer größeren Anzahl von technisch ausgereiften Waagenmodellen hierfür. Mehr als 60 Abbildungen begleiten diese verdienstvolle Zusammenstellung.

Der zweite Abschnitt von *F. Hecht* ist eine monographische Darstellung aller in der anorganischen Mikrogravimetrie angewandten Geräte. Nach drei Kapiteln über Betrachtungen zur zweckmäßigsten gravimetrischen Bestimmungsform, zur Vorbereitung zur Analyse durch Probenahme, Einwägeverfahren und In-Lösung-bringen und über zweckmäßige Form der Reagensbehälter wird der übrige Inhalt nach den Einzelschritten der Analyse gegliedert und jedesmal das Verfahren und die dazu erforderlichen Geräte beschrieben: Einfache Rückstandsbestimmungen — Fällung — Filtration — Umfällen — Trocknen — Glühen — Abdampfen — Abrauchen. In einem

besonderen Kapitel wird die klassische Methodik von *Donau* behandelt. Schließlich wird noch kurz die Mikrobestimmung der Dichte von Flüssigkeiten abgehandelt. Ein Vergleich mit der ersten zusammenfassenden Darstellung der Mikrogravimetrie durch *Hecht* und *Donau* aus dem Jahre 1940 läßt die beachtlichen Fortschritte der letzten 20 Jahre erkennen. Die reich bebilderte neue Monographie ist um so wertvoller, da das Schrifttum über mikrogravimetrische Methoden heute bedauerlicherweise sehr viel stärker zerstreut erscheint, als in den Jahrzehnten vor dem Kriege.

E. Abrahamczik-Ludwigshafen/Rhein

Subcommittee on Radiochemistry, Committee on Nuclear Science, National Academy of Sciences—National Research Council: **Publication 825, Source Material for Radiochemistry,** VI, 39 p. Washington, D. C.: 1960.

Das Heft gibt eine systematische Zusammenstellung von nützlichen Informationsquellen, unter anderem eine lange Liste der verfügbaren und geplanten Monographien über die Radiochemie der Elemente (Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 484, 623).

Es wird genügen, aus dem von *W. Wayne Meinke* gezeichneten Vorwort zu zitieren: „Radiochemie verfügt nicht über eine eigene Zeitschrift. Kurze Mitteilungen erscheinen in analytischen Zeitschriften oder solchen, die der Kernphysik gewidmet sind, doch findet man in der üblichen Literatur selten detailliert beschriebene radiochemische Trennungen oder Zählverfahren. Verschiedene Arbeitsgruppen berichten über ihre Verfahren häufig in Dokumenten, die im Rahmen der Atomic Energy Commission zirkulieren. Die meisten dieser Berichte sind auch zum Verkauf aufgelegt, aber Außenstehende werden oft nicht gewahr, daß der Bericht existiert oder daß er erworben werden kann."

Die vorliegende Zusammenstellung führt besonders jene Quellen an, die von den Mitgliedern des Subcommitte on Radiochemistry besonders nützlich gefunden wurden. Die üblichen analytischen Nachschlagewerke, die natürlich bei der Ausarbeitung neuer Verfahren unentbehrlich sind, sind in der Zusammenstellung nicht berücksichtigt. *A. A. Benedetti-Pichler*-New York

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52